



ДВОЙНОЙ СЛОЙ И АДсорбция НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ IV

ТАРТУ 1975

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ СССР
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ ЭССР
ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ДВОЙНОЙ СЛОЙ И АДсорбция НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ IV

МАТЕРИАЛЫ ВСЕСОЮЗНОГО СИМПОЗИУМА

Тарту, 25—27 июня 1975 г.

ТАРТУ 1975

ДВОЙНОЙ СЛОЙ И АДсорбция
НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

IV

Материалы симпозиума

На русском языке

Тартуский государственный университет
ЭССР, г.Тарту, ул.Пилкооли, 18.

Ответственный редактор У.Палм

Корректор Л.Тамм

Сдано в печать 25.04 1975 г. Бумага печатная № 1.
30x45. 1/4. Печ. листов 22,75. Учетно-изд. 21,79.

Тираж 500 экз. Заказ № 672. МВ 03387

Типография ТГУ. ЭССР, г.Тарту, ул.Пялсона, 14.

Цена 1 руб. 53 коп.

ИССЛЕДОВАНИЯ ЕМКОСТИ ОКИСНО-ЖЕЛЕЗНОГО ЭЛЕКТРОДА

У.Я.Алкснис, Г.Я.Слайдинь, С.К.Кибаре

Латвийский государственный университет им. П.Стучки

Емкость окисно-железного электрода в щелочных растворах в пассивной области уже исследовалась в ряде работ [1 - 5]. Однако эти исследования были проведены либо в растворе одной концентрации, либо в интервале потенциалов, не охватывающих всю пассивную область, либо подготовка электрода была различной в разных работах. Мы ставили целью получить данные о пассивной области при различных концентрациях щелочи.

Исследования проводились на проволоке железа Армко диаметром 0,35-0,45 мм. Перед экспериментом электрод обезжиривался, подвергался электрохимической полировке и восстанавливался катодным током $i = 7-9 \text{ ма/см}^2$ в течение 2 часов.

После подготовки электрода на него наложили определенный потенциал - потенциал стабилизации (исследовался интервал потенциалов от -0,30 в до +0,60 в относительно Hg/HgO электрода сравнения). После стабилизации тока на электроде снималась C, φ -кривая в интервале потенциалов от -0,30 в до +0,70 в, меняя потенциал от отрицательных потенциалов к положительным и обратно. Тогда перешли на следующий потенциал стабилизации и повторили вышеизложенные операции. Потенциалы стабилизации также изменяли от отрицательных потенциалов к положительным и обратно.

Исследования проводили в 0,1, 1 и 5 н растворах КОН, приготовленных из КОН марки "х.ч." на бидистилляте. Перед экспериментом электролит очищался электролизом. Измерения проводились с помощью моста Р-568 при частотах 5 и 10 кГц. Результаты пересчитывались на параллельную схему.

На рис.1 показан характер полученных кривых. Аналогичные кривые получаются и при других потенциалах стабилизации и концентрациях растворов.

Уменьшение емкости с потенциалом можно объяснить адсорбцией гидроксильных ионов. При потенциалах минимальной емкости (0,40 - 0,55 в) образуется наиболее плотный и толс-

тый окисный слой. Дальше наблюдается выделение кислорода, что приводит к уменьшению толщины окисного слоя. Определенный вклад в рост емкости после минимума может дать также псевдоемкость.

Из рис.1 также видно, что при измерении емкости, меняя потенциал с отрицательных потенциалов к положительным и обратно, наблюдается гистерезис до 15%. В некоторых случаях, например, в 0,1 N KOH при потенциале стабилизации $-0,30$ в наблюдается гистерезис до 25%. Попат и Хакерман /6/, исследуя емкость нержавеющей стали, высказали предположение, что небольшой гистерезис ($\sim 6\%$) имеет место, если на металле образуется адсорбционный слой. Если гистерезис больше, образуется фазовый окисел.

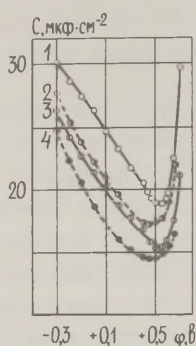


Рис.1.

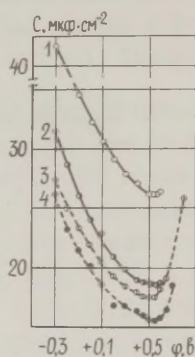


Рис.2.

Рис.1. C, ϕ -кривые в 1 N растворе KOH. Атмосфера воздуха. Потенциал стабилизации $-0,30$ в : 1 - новый электрод, изменение потенциалов от отрицательных к положительным; 2 - тот же электрод, изменение потенциала в противоположном направлении; 3 - использованный ранее электрод, изменение потенциала от отрицательных к положительным; 4 - тот же электрод, изменение потенциала в противоположном направлении.

Рис.2. C, ϕ -кривые в различных электролитах: 1 - 5 N раствор KOH (атмосфера аргона); 2 - 5 N KOH (атмосфера воздуха); 3 - 1 N KOH и 4 - 0,1 N KOH (атмосфера воздуха, изменение потенциала от отрицательных потенциалов к положительным).

На рис.2 показано изменение емкости с потенциалом в растворах KOH с различной концентрацией в атмосфере аргона

и воздуха (приведены кривые при потенциале стабилизации +0,3 в). Видно, что с увеличением концентрации емкость увеличивается. Лукьянычева и Бурштейн /2/ связывают это явление с увеличением концентрации ионов железа FeO_2^{2-} и $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$ при возрастании концентрации щелочи. В инертной атмосфере емкость больше, чем в атмосфере воздуха, что совпадает с наблюдением Афанасьева и сотрудников /5/.

Если сопоставить кривые емкости (рис. I) на новом электроде и на электроде, на котором проведена вся серия опытов, то видно, что в последнем случае емкость меньше. Это связано с утолщением окисной пленки.

Таким образом, показано, что в атмосфере воздуха в щелочных растворах на железном электроде образуются окисные пленки, которые следует рассматривать как фазовые окислы. Толщина этих окислов меняется с потенциалом. В этих изменениях большую роль играют процессы адсорбции-десорбции гидроксильных ионов.

Можно предположить, что состав окисных слоев тоже меняется непрерывно с изменением потенциала и концентрации раствора. Из вышеизложенного следует, что фазовый окисел по своим свойствам близок к адсорбционным слоям. В этой части мы разделяем мнение Раушера, Хорвата и Марты /7/, которые выдвинули предположение о непрерывном изменении окисного слоя, анализируя кривые потенциал - время.

Л и т е р а т у р а

1. В.В.Лосев, Б.Н.Кабанов, Ж.физ.химии, 28, 824 (1954); 28, 914 (1954); Изв. АН СССР ОХН, № 4, 414 (1957).
2. В.И.Лукьянычева, Р.Х.Бурштейн, Ж.физ.химии, 35, 1343 (1961).
3. Л.В.Ванюкова, Б.Н.Кабанов, Ж.физ.химии, 28, 1025 (1954).
4. К. Franke, С.А. Knorr, М. Breiter, Z. Elektrochem., 63, 226 (1959).
5. А.С.Афанасьев, О.Я.Мирошниченко, Ю.С.Кудрин, Т.В.Мальшева, Тр. Днепропетровского металлургического ин-та, 44, 147, (1961).
6. P.V. Popat, N. Hackerman, J. Phys. Chem., 65, 1201 (1961).
7. А.Раушер, Й.Хорват, Ф.Марта, Электрохимия, 9, 1453 (1973).

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ВИСМУТЕ

А.Р.Алумаа, У.В.Пальм

Тартуский государственный университет

Имеющиеся в литературе данные по кинетике адсорбции органических соединений в основном получены на жидком ртутном электроде. В связи с этим представляет значительный интерес изучить адсорбционную кинетику на твердых электродах, в частности, на висмуте и дополнить имеющийся для ртути и висмута обширный сравнительный материал по адсорбции органических соединений кинетическими данными.

Методом измерения импеданса нами изучалась кинетика адсорбции п-толуидина, циклогексанола, бензола, о-фенилендиамина и камфоры на Вi. Измерения проводились с помощью моста переменного тока Р-568 на каплевидном висмутовом электроде с оплавленной поверхностью /1/. В качестве фона служили 0,1 N растворы KF и HClO₄ (камфора). Измерения проводились при потенциале катодного (п-толуидин, циклогексанол, бензол, о-фенилендиамин) или анодного (камфора) адсорбционно-десорбционного максимума *).

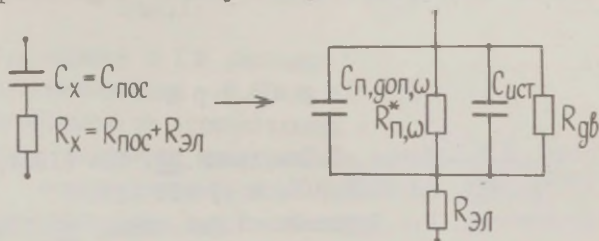


Рис.1. Эквивалентная схема изучаемой системы.

Расчет составляющих импеданса адсорбционного процесса из данных импеданса измерительной ячейки (C_x, R_x) проводился по эквивалентной схеме /2/, приведенной на рис.1. Сопротив-

*) В отличие от ртути, на С,φ-кривых висмута в растворах камфоры при положительных зарядах наблюдаются узкие и относительно высокие адсорбционно-десорбционные максимумы.

ление $R_{эл}$ между вспомогательным и исследуемым электродами определялось путем экстраполяции значений R_x вне области адсорбционно-десорбционного максимума к $\omega^{-1/2} = 0$ (ω - круговая частота) /2-4/. После вычитания из R_x сопротивления электролита $R_{эл}$ проводился расчет составляющих импеданса ($C_{пос}$ и $R_{пос}$ соединены последовательно) на параллельную схему ($C_{п,\omega}$; $R_{п,\omega}$) по формулам /2/, приведенным в таблице I.

Таблица I

$C_x = C_{пос}$;	$C_{п,\omega} = C_{пос} / (1 + \operatorname{tg}^2 \delta)$;	$C_{п,доп,\omega} = C_{п,\omega} - C_{ист}$;
$R_x = R_{пос} + R_{эл}$.	$R_{п,\omega} = R_{пос} \left(1 + \frac{1}{\operatorname{tg}^2 \delta} \right)$;	$\operatorname{ctg} \delta = \omega C_{п,доп,\omega} R_{п,\omega}$;
	$\operatorname{tg} \delta = \omega C_{пос} \cdot R_{пос}$.	$\frac{1}{R_{п,\omega}^*} = \frac{1}{R_{п,\omega}} - \omega C_{ист} \operatorname{tg} \delta_{дв}$;
		$\operatorname{ctg} \delta^* = \omega C_{п,доп,\omega} R_{п,\omega}^*$.

Емкостное составляющее импеданса адсорбционного процесса $C_{п,доп,\omega}$ получается после вычитания из $C_{п,\omega}$ истинной емкости двойного слоя $C_{ист}$. Значения $C_{ист}$ были рассчитаны по модели двух параллельных конденсаторов /5/ при известном (из кривых заряда поверхности) заполнении поверхности Θ органическим веществом. Полная расчетная схема омического составляющего адсорбционного процесса $R_{п,\omega}^*$ требует также учета сопротивления двойного слоя $R_{дв} = (\omega C_{ист} \operatorname{tg} \delta_{дв})^{-1}$ /2/, соединенного параллельно с $R_{п,\omega}^*$. Однако из-за трудностей точного определения $R_{дв}$, а также ввиду его небольшого влияния (особенно при более высоких ω) на общий импеданс им обычно пренебрегают /3/. Лоренцом /2/ предложен метод расчета $R_{дв}$ в случае соединений, образующих на электроде двумерную ассоциированную пленку. По этому методу, примененному также в настоящей работе в случае камфоры, $\operatorname{tg} \delta_{дв}$ для расчета $R_{дв}$ при потенциале адсорбционно-десорбционного максимума определяется как арифметическая средняя значений $\operatorname{tg} \delta_{дв}$ в условиях $\Theta = 0$ (при потенциале полной десорбции) и $\Theta = 1$ (при потенциале максимальной адсорбции). В этих условиях $\operatorname{tg} \delta_{дв} = C_{пос} \cdot R_{пос}$.

Основой анализа импеданса процесса адсорбции служили уравнения диффузионного механизма и механизма замедленности

самой адсорбционной стадии /6, 7/. В случае диффузионного контроля процесса адсорбции

$$C_{п, доп, \omega} = C_{п, доп, \omega=0} \frac{2(\sqrt{\omega}/M + I)}{(2\sqrt{\omega}/M + I)^2 + I}, \quad (1)$$

$$R_{п, \omega}^* = \frac{[(2\sqrt{\omega}/M) + I]^2 + I}{2\omega C_{п, доп, \omega=0} \cdot \sqrt{\omega}/M} \quad (2)$$

и

$$ctg \delta^* = I + M\omega^{-1/2}, \quad (3)$$

где $M = \sqrt{2D} / \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c} \right)_{\varphi}$, D - коэффициент диффузии органического вещества, c - его концентрация в объеме раствора, Γ - его поверхностный избыток, δ - угол сдвига фаз и φ - потенциал электрода. В случае торможения адсорбционной стадии

$$C_{п, доп, \omega} = C_{п, доп, \omega=0} \frac{L^2}{\omega^2 + L^2}, \quad (4)$$

$$ctg \delta^* = \frac{L}{\omega}, \quad (5)$$

где $L = -(\partial v / \partial \Gamma)_{\varphi, c}$, v - скорость адсорбционной стадии. Теоретическая обработка экспериментальных данных производилась по следующим трем методам:

1) по методу Фрумкина-Мелик-Гайказяна /6, 7/ [расчет производных $(\partial \Gamma / \partial c)_{\varphi}$ по уравнению (1) и $(\partial v / \partial \Gamma)_{\varphi, c}$ по уравнению (4)];

2) по методу Коул-Коул /8/ [графический анализ импеданса в координатах $(\omega R_{п, \omega})^{-1}$ и $C_{п, \omega}$ (рис.2а)];

3) по методу Лоренца /2, 3/ [расчет котангенса угла сдвига фаз $ctg \delta^*$ и сопоставление полученной зависимости $ctg \delta^*$ от ω с уравнениями (3) и (5)].

По Фрумкину-Мелик-Гайказяну в случае диффузионного контроля адсорбционного процесса производное $(\partial \Gamma / \partial c)$, а в случае заторможенности адсорбционной стадии производное $(\partial v / \partial \Gamma)_{\varphi, c}$ не должны зависеть от частоты переменного тока /6, 7/. В случае второго метода критерием определения механизма адсорбции является величина угла α (рис.2а). Случаю $\alpha = 45^\circ$ соответствует диффузионный механизм адсорбции, а случаю $\alpha = 0^\circ$ - замедленность самой адсорбционной стадии. Для определения кинетических параметров по вышеприведенным методам наиболее надежным следует считать первый, основывающийся на

анализе лишь емкостного составляющего импеданса. Преимущество этого способа связаны со значительно более высокой точностью определения емкости, чем реакционного сопротивления.

Анализ данных импедансных измерений в растворах п-толуидина, бензола, о-фенилендиамина и циклогексанола показал, что лимитирующей стадией адсорбции этих соединений на висмуте является диффузия. К этому выводу приводят частотная независимость производного $(\partial \Gamma / \partial c)_{\varphi^{\pm}}$, форма $(\omega R_{п,\omega})^{-1}$, $C_{п,\omega}$ -зависимости ($\alpha \approx 45^\circ$),

а также соответствие изменения $\text{ctg } \delta$ с частотой уравнению (3). Диффузионный механизм реализуется также при адсорбции циклогексанола на ртути /4/. Для п-толуидина, бензола и о-фенилендиамина данные на ртути отсутствуют. Существенно иная картина получилась в случае адсорбции камфоры, образующей на поверхности электродов конденсированную пленку /9/. Согласно нашим расчетам, адсорбция камфоры на висмуте лимитируется ни диффузионной, ни адсорбционной стадией. По данным /2, 10, 11/ при сильной аттракции между адсорбированными молекулами кинетика адсорбции может быть определена стадией ассоциации молекул в поверхностном слое. В этом случае на кривых зависимости $\text{ctg } \delta$ от $\omega^{-1/2}$ наблюдается задержка или даже максимум /11/. Аналогичная зависимость $\text{ctg } \delta$ от $\omega^{-1/2}$ была нами обнаружена также при адсорбции камфоры на висмуте (рис.2б).

Для количественной характеристики адсорбции изученных соединений было рассчитано время диффузионной релаксации $\tau_D =$

*) В то же время рассчитанное по уравнению (4) производное $(\partial \Gamma / \partial c)_{\varphi, c}$ изменяется при изменении f от 210 до 8000 гц больше, чем в 10 раз.

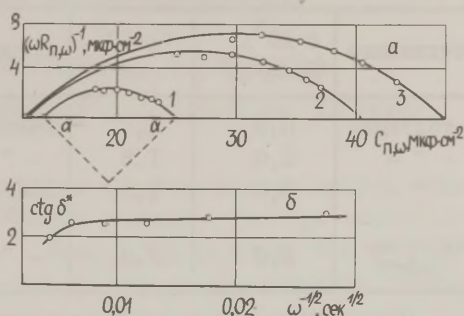


Рис.2. Зависимость $(\omega R_{п,\omega})^{-1}$ от $C_{п,\omega}$ при адсорбции п-толуидина (а) (концентрации: 1 - $5 \cdot 10^{-3}$; 2 - $2 \cdot 10^{-2}$; 3 - $3 \cdot 10^{-2}$ М) и $\text{ctg } \delta$ от $\omega^{-1/2}$ при адсорбции камфоры (б) (концентрация $3 \cdot 10^{-3}$ М) на висмуте.

$= (\partial \Gamma / \partial c)_{\varphi}^2 / D$ при потенциале катодного адсорбционно - десорбционного максимума в данном растворе *).

Таблица 2

Соединение	$c \cdot 10^5$, моль/см ³	$\tau_D \cdot 10^5$, сек	Соединение	$c \cdot 10^5$, моль/см ³	$\tau_D \cdot 10^5$, сек
п-толуидин	0,5	2,5	Бензол	1,2	3,7
- " -	2,0	1,8	- " -	2,3	27,0
- " -	3,0	1,3	о-фенилен- диамин	2,0	0,8
Циклогекс- санол	2,0	12,0	- " -	7,0	0,6

Приведенные в таблице 2 значения τ_D заметно зависят от типа соединения [через величину $(\partial \Gamma / \partial c)_{\varphi}$]. Меньше всего заторможен диффузией процесс адсорбции о-фенилендиамина, образующего на висмуте разреженно упакованный адсорбционный слой. Наиболее сильно заторможена адсорбция бензола и циклогексанола, между молекулами которых имеется сильное аттракционное взаимодействие. Судя по значению τ в случае о-фенилендиамина стадия самой адсорбции протекает быстрее, чем $0,6 \cdot 10^{-5}$ сек, что хорошо согласуется с $1/D$. По работе $1/D$ время релаксации стадии адсорбции (циклогексанол и масляная кислота) на ртути ниже 10^{-6} сек и выше 10^{-10} сек.

* При расчете τ_D , а также величины $(\partial \Gamma / \partial c)_{\varphi}$ коэффициент D приравнялся $8 \cdot 10^{-6}$ см²/сек.

Л и т е р а т у р а

1. У.Пальм, В.Паст, Р.Пуллеритс, Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып. 219, 63 (1968)
2. W.Lorenz, Z.Elektrochem., 62, 192 (1958).
3. W.Lorenz, F.Möckel, Z.Elektrochem., 60, 507 (1956).
4. R.D.Armstrong, W.P.Race, H.R.Thirsk, J.Electroanal. Chem., 16, 517 (1968).
5. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.В.Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, М., Изд-во "Наука", 1968.
6. А.Н.Фрумкин, В.И.Мелик-Гайказян, ДАН СССР, 77, 855 (1951).
7. В.И.Мелик-Гайказян, Ж.физ.химии, 26, 560 (1952).
8. K.S.Cole, R.H.Cole, J.Chem.Phys., 9, 341 (1941).
9. С.Л.Дяткина, Б.Б.Дамаскин, Н.В.Федорович, Е.В.Стенина, В.А. Юсупова, Электрохимия, 9, 1283 (1973).
10. R.D.Armstrong, J.Electroanal. Chem., 20, 168 (1969).
11. W.Lorenz, Z.physik.Chem., 26, 424 (1960).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ γ - MnO_2 В 9 N ВОДНОМ РАСТВОРЕ КОН

А.Я.Аптиньш, Г.Я.Слайдинь, В.С.Багоцкий

Латвийский государственный университет им. П.Стучки

В данной работе при помощи вращающегося дискового электрода с кольцом непосредственно доказано, что при электрохимическом восстановлении γ - MnO_2 в 9 N растворе КОН в раствор переходят как трехвалентный, так и двухвалентный марганец. При высоких поверхностных концентрациях трехвалентного марганца восстановление протекает с перекристаллизацией.

γ - MnO_2 осаждали на платиновом диске с площадью $0,2 \text{ см}^2$ при скорости вращения 650 об/мин из раствора 0,1 M MnSO_4 с добавкой серной кислоты до $\text{pH} = 2$. Осаждение проводили при анодной плотности тока $0,5 \text{ ма/см}^2$ при 20°C . Затем электрод промывали дистиллированной водой и перенесли в ячейку с раствором КОН, продутым аргоном, и сняли катодные поляризационные кривые при $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ с линейной разверткой потенциала 4 мВ/сек. Потенциалы приведены относительно окиснортутного электрода сравнения в том же растворе.

На рис. I представлены поляризационные кривые при временах осаждения окисла 1,5 и 5 мин и скоростях вращения 0; 320; 650 и 2000 об/мин. На кривой можно выделить несколько участков: пологий участок от +100 до -180 мВ (1), плато от -180 до -250 мВ (2) и два пика: первый в области потенциалов от -360 до -400 мВ (3) и второй — от -480 до -500 мВ (4). Участок (1) соответствует восстановлению окисла в твердой фазе, сопровождаемому диффузией протонов в глубь окисла /I-4/.

Уменьшение количества электричества с увеличением скорости вращения, отдаваемого при поляризации до -800 мВ, свидетельствует о том, что некоторый продукт промежуточной степени окисления переходит в раствор, а пик (4) связан с восстановлением этого промежуточного продукта. В интервале потенциалов -160 + -330 мВ ток увеличивается с увеличением скорости вращения электрода, следовательно, общий процесс лимитируется отводом промежуточных продуктов восстановления окисла. Таким продуктом может быть трехвалентный марганец.

Для непосредственного определения перехода в раствор $Mn(III)$ и $Mn(II)$ кольцо было потенциостатировано при -800 и -100 мв соответственно. Результаты представлены на рис.2. Как видно из рис.2, четко удается регистрировать переход в раствор как $Mn(III)$, так и $Mn(II)$. Переход $Mn(III)$ в раствор имеет место при потенциалах диска катоднее -140 мв, где было обнаружено и влияние скорости вращения электрода на величину тока на диске (рис.1).

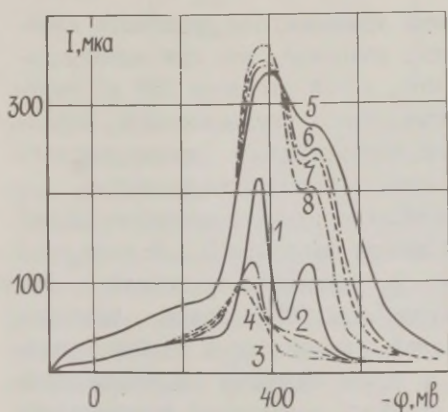


Рис.1.

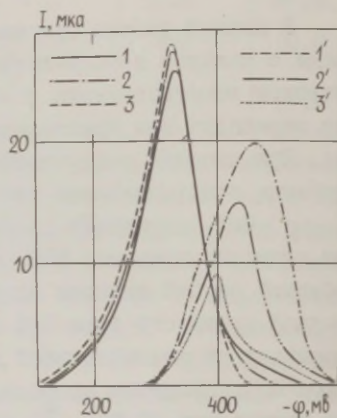


Рис.2.

Рис.1. Поляризационные кривые γ - MnO_2 электрода в 9 N KOH при скоростях вращения 0 (1, 5), 320 (2, 6), 670 (3, 7) и 2000 (4, 8) об/мин. Время осаждения окисла 1,5 мин (1-4) и 5 мин (5-8).

Рис.2. Зависимость абсолютной величины тока восстановления $Mn(III)$ (1, 2, 3) и окисления $Mn(II)$ (1', 2', 3') на кольце от потенциала диска при скорости вращения 300 (1, 1'), 670 (2, 2') и 2000 (3, 3') об/мин при 1,5-минутном осаждении окисла.

Стандартный потенциал редокс-системы $Mn(III)/Mn(II)$ в 9 N KOH найден -385 мв [5]. Очевидно, катоднее -300 мв возможно восстановление $Mn(III)$ до $Mn(II)$ "через раствор". Пик (4) при 1,5-минутном осаждении окисла резко выражен только при нулевой скорости вращения и связан с восстановлением продуктов, образующихся при высокой поверхностной концентрации $Mn(III)$. Такими могут быть $MnOON$, Mn_2O_3 , Mn_3O_4 и др. Можно предположить, что пик (4) связан с восстановле-

нием соединения $MnOOH$, являющегося продуктом преобразования деформированной решетки $\gamma-MnO_2$, поскольку: 1) пересыщение раствора трехвалентным марганцем для образования твердой фазы может быть только локальным и это маловероятно, так как потоки $Mn(III)$ и $Mn(II)$, регистрируемые кольцом (рис. 2), отличаются меньше, чем их растворимости (у $Mn(III)$ растворимость около в 10 раз больше, чем у $Mn(II)$); 2) перекристаллизация решетки протекает с переходом в энергетически более выгодное состояние кристаллической решетки. В связи с этим при перекристаллизации решетки должен уменьшаться поток $Mn(III)$ в раствор, а область потенциалов восстановления $Mn(III)$ новой решетки должна быть более катодной, чем при восстановлении γ -структуры. Этот эффект и действительно наблюдается — пик (4) расположен при -500 мВ по сравнению со стандартным потенциалом редокс-системы $Mn(III)/Mn(II)$ -385 мВ. Уменьшение потока $Mn(III)$ в раствор может быть следствием ограниченного количества окисла или следствием восстановления $Mn(III)$ до $Mn(II)$. С увеличением скорости вращения условия для образования соединения типа $MnOOH$ ухудшаются и при скорости вращения 2000 об/мин пик (4) при 1,5-минутном осаждении окисла отсутствует.

На основании полученных результатов можно предположить следующую схему процессов при восстановлении $\gamma-MnO_2$ в 9N КОН: 1) от +100 до -180 мВ — восстановление в гомогенной фазе; 2) от -180 до -330 мВ — восстановление в гомогенной фазе с переходом $Mn(III)$ в раствор; 3) от -330 до -400 мВ (в случае 1,5-минутного осаждения) — восстановление $Mn(III)$ до $Mn(II)$ "через раствор" и перекристаллизация деформированной γ -решетки в оригинальную решетку $MnOOH$, переход в раствор как $Mn(III)$, так и $Mn(II)$. В случае 5-минутного осаждения окисла переход $Mn(III)$ в раствор наблюдается до -600, -700 мВ; 4) катоднее -440 мВ — восстановление трехвалентного марганца до двухвалентного как "через раствор", так и в твердой перекристаллизованной фазе с переходом $Mn(II)$ в раствор.

Л и т е р а т у р а

1. П.Д.Луковцев, Докт.диссертация, М., 1952.
2. W.C.Wosburgh, J.Electrochem.Soc., 106, 839 (1959).
3. A.B.Scott, J.Electrochem.Soc., 107, 94 (1960).

4. I.I.Coleman, Trans. Electrochem. Soc., 90, 545 (1960).
 5. A.Kozawa, I.F.Yeager, J. Electrochem. Soc., 115, 1003 (1968).
 6. A.Kozawa, T.Kalniki-Kis, I.F.Yeager, J. Electrochem. Soc., 113, 405 (1966).
-

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

И.А.Багоцкая, Н.Б.Григорьев, Л.М.Дубова,
А.М.Калужная, С.А.Фатеев

Институт электрохимии АН СССР

Исследования последних лет показали, что в одном и том же растворителе вследствие специфического взаимодействия металла электрода с молекулами растворителя строение плотной части двойного электрического слоя вблизи потенциала нулевого заряда существенно зависит от природы металла.

Впервые это явление было обнаружено в водных растворах при сопоставлении строения границы раздела электрод-раствор на ртути и жидком галлии /1/. Полуколичественная теория влияния специфического взаимодействия растворителя с металлом электрода на строение двойного электрического слоя была дана в работах /2/.

Взаимодействие галлия с кислородом в молекуле воды приводит к тому, что при не очень больших отрицательных зарядах часть диполей воды оказывается ориентированной к поверхности электрода отрицательным концом. По мере уменьшения отрицательного заряда количество ориентированных таким образом молекул воды возрастает. При больших отрицательных зарядах молекулы воды на Ga и на Hg ориентированы одинаково - положительным концом диполя к поверхности электрода.

Специфическое взаимодействие молекул воды с электродом приводит к снижению адсорбируемости из раствора различных компонентов, а изменение их ориентации с потенциалом - к возрастанию дифференциальной емкости в растворе неактивного электролита.

Позже, отличия в строении двойного электрического слоя

в водных растворах при потенциалах, близких к точке нулевого заряда, были обнаружены на Pb /3/, Cd /4/, In /5/, Sn /6/, Bi /7/. Следует заметить, что специфическое взаимодействие Hg с молекулами воды также имеет место, но выражено гораздо слабее, чем в случае других металлов /8/.

Зависимость специфической ориентации молекул растворителя от природы металла должна приводить к изменению разности потенциалов нулевых зарядов металлов $(\Delta\varphi^{\text{Me}_1-\text{Me}_2})_{\varepsilon=0} = \varphi^{\text{Me}_1}_{\varepsilon=0} - \varphi^{\text{Me}_2}_{\varepsilon=0}$ при переходе от одного растворителя к другому и не соответствовать разности работ выхода электронов этих металлов. При достаточно больших отрицательных зарядах, при которых специфическое взаимодействие растворителя с металлом электрода выражено слабо и строение двойного электрического слоя в одном и том же растворителе мало зависит от природы металла, разность потенциалов между металлами при $\varepsilon = \text{const}$ $(\Delta\varphi^{\text{Me}_1-\text{Me}_2})_{\varepsilon \ll 0}$ не должна существенно изменяться при переходе от одного растворителя к другому. Различие в величинах $(\Delta\varphi^{\text{Me}_1-\text{Me}_2})_{\varepsilon=0}$ и $(\Delta\varphi^{\text{Me}_1-\text{Me}_2})_{\varepsilon \ll 0}$ соответствует разности адсорбционных скачков потенциала растворителя на Me_1 и Me_2 при $\varepsilon = 0$ $(\Delta\varphi^{\text{раств}}_{\text{адс}})^{\text{Me}_1-\text{Me}_2}_{\varepsilon=0}$.

На аналогию между разностью потенциалов нулевых зарядов металлов и взятому с обратным знаком Вольта-потенциалом или контактной разностью потенциалов, величина которой, как известно, равна разности работ выхода электронов, впервые было указано Фрумкиным и Городецкой /9/ на основании сопоставления потенциалов нулевого заряда ртути и концентрированной амальгамы таллия. Приведенное рассуждение было построено на предположении об одинаковом строении двойного электрического слоя, в том числе одинаковой ориентации молекул растворителя при потенциале нулевого заряда.

Настоящее сообщение посвящено количественному сопоставлению полученных нами данных по строению двойного электрического слоя и разности потенциалов нулевых зарядов Hg, Ga и эвтектического сплава In-Ga (16,4 атомных % In, температура плавления 15,7°C) в воде, ацетонитриле (АН) и диметилсульфоксиде (ДМСО). In в системе In-Ga является поверхностноактивным компонентом /10/ и сплав In-Ga по своим электрохимическим свойствам близок к In /5/. Специфическая ориентация молекул воды на In и соответственно In-Ga выражена слабее, чем на Ga, но существенно сильнее, чем на

Hg/5, II/. Поскольку при сопоставлении электрохимических параметров было необходимо иметь данные для всех электродов, полученные относительно одного и того же электрода сравнения (электродом сравнения при измерениях в неводных растворах всегда служил нас.к.э. в воде), а скачок потенциала на границе органический растворитель – водный раствор электрода сравнения не известен и может изменяться в зависимости от условий контакта двух жидкостей, то имеющиеся в литературе данные по строению двойного электрического слоя на Hg в неводных растворах не могли быть нами непосредственно использованы.

Строение двойного электрического слоя исследовалось методом измерения дифференциальной емкости C с помощью моста переменного тока на капаящих электродах. Потенциал нулевого заряда $\varphi_{\varepsilon=0}$ определялся на Hg и сплаве In-Ga по положению минимума на кривых дифференциальной емкости в разбавленных растворах, в АН и ДМСО, кроме того, по значению потенциала разомкнутого струйчатого электрода *). Найденные таким образом значения $\varphi_{\varepsilon=0}$ для одного и того же раствора оказались в хорошем согласии (рис. I). Потенциал нулевого заряда Ga в водных растворах определялся по потенциалу, соответствующему максимальному пограничному натяжению металла на электрокапиллярных кривых /I2/ и минимуму на C, φ -кривых в разбавленных растворах /I3/, в АН и ДМСО – по потенциалу разомкнутого струйчатого электрода. Определить $\varphi_{\varepsilon=0}$ Ga в АН и ДМСО по положению минимума на кривых дифференциальной емкости в разбавленных растворах не удастся, так как при низких частотах измеряемая емкость на этом электроде зависит от частоты переменного тока и не соответствует истинной емкости двойного электрического слоя. Поскольку индифферентный электролит по отношению к галлиевому электроду в водных растворах не найден, потенциал нулевого заряда Ga в воде, не искаженный адсорбцией ионов, находился экстраполяцией зависимости $\varphi_{\varepsilon=0}$ от $\lg a_{\pm}$ (a_{\pm} – средняя активность ионов в растворе) в растворах LiCl и LiClO₄ на $a_{\pm} \rightarrow 0$ /I2, I3/.

*) За потенциал нулевого заряда принималось значение потенциала разомкнутого струйчатого электрода при такой скорости вытекания металла, дальнейшее увеличение которой не сопровождалось изменением измеряемой величины.

Анион Cl^- смещает значение $\varphi_{\epsilon=0} \text{ Ga}$ в отрицательную, а ClO_4^- - в положительную сторону. АН марки "ч." перегонялся при атмосферном давлении четыре раза над P_2O_5 для освобождения от воды и два раза без P_2O_5 . Контрольные измерения дифференциальной емкости на In-Ga электроде, проведенные в АН, очищенном по методике /14/ без применения P_2O_5 и перегнанным на ректификационной колонке, показали хорошее совпадение с результатами, полученными в растворах АН, очищенного по методике, использованной в настоящей работе. ДМСО марки "х.ч." предварительно очищался вымораживанием при $\sim 10^\circ\text{C}$ (температура плавления ДМСО 18°C) и перегонялся под вакуумом в 3-5 мм ртутного столба при $42-43^\circ\text{C}$ (температура кипения ДМСО при атмосферном давлении 189°C). В очищенный таким образом ДМСО для удаления воды на двое суток вводилась свежeproкаленная при 1000°C CaO , затем ДМСО вновь перегонялся под вакуумом и хранился в запаянных ампулах. Непосредственно перед проведением измерений ДМСО дополнительно в течение суток очищался активированным углем по методу Николаевой-Федорович. Используемые соли очищались многократной перекристаллизацией из водных растворов, применявшийся в АН и ДМСО в качестве электролита LiClO_4 дополнительно высушивался под вакуумом при 150°C и хранился в откаченных ампулах.

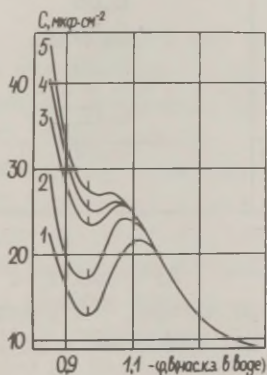


Рис.1.

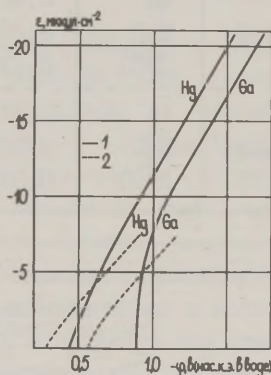


Рис.2.

Рис.1. C, φ -кривые на сплаве In-Ga в растворах разной концентрации LiClO_4 в ДМСО: 1 - 0,01; 2 - 0,02; 3 - 0,05; 4 - 0,07; 5 - 0,1 М. Штрих - $\varphi_{\epsilon=0}$ струйчатого электрода.

Рис.2. ϵ, φ -кривые Hg и Ga в 0,5 М Na_2SO_4 в воде (1) и АН (2).

Содержание воды в растворах LiClO_4 в АН, определенное методом сопоставления влияния добавок воды к раствору на стационарный потенциал капаящего In-Ga электрода, не превышал 10^{-3} М, а в ДМСО — по методу Фишера $5 \cdot 10^{-3}$ М. Методом измерения дифференциальной емкости в разбавленных растворах было показано, что добавление воды к АН начинает сказываться на величине потенциала нулевого заряда сплава In-Ga лишь при концентрации ее выше 10^{-1} М. Чистота использованного Ga соответствовала 99,9998%, марка ГЛ-000, In — 99,999%, марка ИН-00. Измерения проводились при 32°C .

Определенные на основании наших измерений (рис. 2 и 3) значения $(\Delta\varphi_{\text{Me}_1-\text{Me}_2})_\varepsilon$ при $\varepsilon = 0$ и $\varepsilon \ll 0$ сопоставлены с $(\Delta\varphi_{\text{адс}}^{\text{раств}})_{\text{Me}_1-\text{Me}_2, \varepsilon=0}$ в таблице *).

Таблица

Me_1-Me_2	Растворитель	$(\Delta\varphi_{\text{Me}_1-\text{Me}_2})_\varepsilon$, в		$(\Delta\varphi_{\text{адс}}^{\text{раств}})_{\text{Me}_1-\text{Me}_2, \varepsilon=0}$, в
		$\varepsilon = 0$	$\varepsilon \ll 0$	
Ga-Hg	АН	0,29	0,23	0,06
	H_2O	0,50	0,17	0,33
	ДМСО	0,71	- жж)	-
InGa-Hg	АН	0,42	0,37	0,05
	H_2O	0,48	0,34	0,15
	ДМСО	0,63	0,43	0,20
InGa-Ga	АН	-0,13	-0,14	0,01
	H_2O	0,02	-0,17	0,19
	ДМСО	0,08	-	-

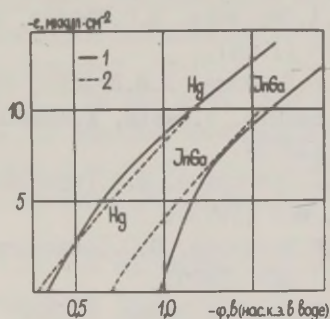
*) Приведенные в таблице значения $(\Delta\varphi_{\text{Me}_1-\text{Me}_2})$ для $\varepsilon \ll 0$ относятся к таким величинам зарядов, при которых строение двойного электрического слоя на Me_1 и Me_2 одинаково и величина $(\Delta\varphi_{\text{Me}_1-\text{Me}_2})_\varepsilon$ не зависит от ε .

жж) Количественно зависимость емкости и, следовательно, заряда электрода от потенциала в ДМСО на Ga не изучена и потому данные по значениям $(\Delta\varphi_{\text{Me}_1-\text{Me}_2})_{\varepsilon \ll 0}$ и $(\Delta\varphi_{\text{адс}}^{\text{раств}})_{\text{Me}_1-\text{Me}_2, \varepsilon=0}$ в ДМСО для электродов, одним из которых является Ga, пока отсутствуют.

Из таблицы видно, что в то время как разность потенциалов нулевых зарядов металлов существенно зависит от природы растворителя, разность потенциалов между теми же металлами при больших отрицательных зарядах при переходе от одного растворителя к другому изменяется мало. Так, при переходе от АН к воде величина $(\Delta\varphi_{\text{Me}_1-\text{Me}_2})_{\varepsilon=0}$ для системы Ga-Hg изменилась на 0,21 в, в то время как $(\Delta\varphi_{\text{Me}_1-\text{Me}_2})_{\varepsilon \ll 0}$ на 0,06 в, для системы InGa-Ga, соответственно на 0,15 в и на 0,03 в. Следует заметить, что разность потенциалов между Ga и Hg при больших отрицательных зарядах близка к среднему значению разности работ выхода электронов для этих металлов 0,20 эв /8/.

Рис.3.

ε, φ -кривые на Hg и сплаве InGa в 0,1 М растворах LiClO_4 в ДМСО (1) и в АН (2).



Для одной и той же пары электродов разность потенциалов нулевых зарядов в исследованных растворителях последовательно возрастает при переходе от АН к воде и далее к ДМСО. Сопоставление ε, φ -кривых на Hg и сплаве In-Ga в ДМСО (рис.3) позволяет сделать вывод, что при $\varepsilon = 0$ диполи ДМСО, также как и воды, обращены к поверхности In-Ga электрода отрицательным кислородным концом. Наличие в молекуле ДМСО семиполярной связи между кислородом и серой обеспечивает высокую активность кислорода в его молекуле.

Из сопоставления значений $(\Delta\varphi_{\text{адс}}^{\text{раств}})_{\text{Me}_1-\text{Me}_2, \varepsilon=0}$ для одного и того же растворителя видно, что максимальные различия в адсорбционных скачках потенциала наблюдаются для Hg и Ga (таблица). Электрод из In-Ga занимает промежуточное положение. В АН $(\Delta\varphi_{\text{InGa-Ga}})_{\varepsilon=0} \approx (\Delta\varphi_{\text{InGa-Ga}})_{\varepsilon \ll 0}$ и, следовательно, при $\varepsilon = 0$ ориентация молекул АН на Ga мало отличается от ориентации его на In-Ga электроде (табл., рис.2).

Из совокупности приведенного материала следует, что специфическое взаимодействие растворителя с металлом элек-

трода зависит от природы металла и существенно сказывается на строении двойного электрического слоя.

В случае твердого электрода влияние на строение двойного электрического слоя специфического взаимодействия растворителя с поверхностью электрода было показано Пальмом на примере $Vi / I5/$.

Л и т е р а т у р а

1. А.Н.Фрумкин, Н.Б.Григорьев, И.А.Багоцкая, ДАН СССР, 157, 957 (1964).
2. В.Damaskin, А.Frumkin, *Electrochim. Acta*, 18, 173 (1974); В.А.Кириянов, В.С.Крылов, Н.Б.Григорьев, *Электрохимия*, 4, 408 (1968).
3. К.В.Рыбалка, Д.И.Лейкис, *Электрохимия*, 3, 383 (1967).
4. D.Leikis, V.Panin, K.Rybalka, *J.Electroanal. Chem.*, 40, 9 (1972).
5. Н.Б.Григорьев, И.А.Гедвилло, Н.Г.Бардина, *Электрохимия*, 8, 409 (1972).
6. В.Я.Бартенев, Э.С.Севастьянов, Д.И.Лейкис, *Электрохимия*, 6, 1868 (1970).
7. К.Пальтс, У.Пальм, В.Паст, Р.Пуллеритс, Уч.зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 57 (1969).
8. А.Frumkin, В.Damaskin, I.Bagotskaya, N.Grigoryev, *Electrochim.Acta*, 19, 75 (1974).
9. А.Frumkin, A.Gorodetzkaia, *Z.physik. Chem.*, 136, 451 (1928).
10. Н.С.Поляновская, А.Н.Фрумкин, *Электрохимия*, 6, 246 (1970).
11. Н.Б.Григорьев, С.А.Фатеев, И.А.Багоцкая, *Электрохимия*, 8, 1525 (1972).
12. А.М.Морозов, Н.Б.Григорьев, И.А.Багоцкая, *Электрохимия*, 2, 1235 (1966).
13. А.Н.Фрумкин, Н.Б.Григорьев, И.А.Багоцкая, *Электрохимия*, 2, 329 (1966).
14. F.O'Donnell, *Anal.Chem.*, 37, 1161 (1965).
15. У.В.Пальм, Докторская диссертация, М., 1974.

АДСОРБЦИЯ НЕКОТОРЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ АНИОНОВ ФОСФОРА НА МЕДИ

М.Н.Бакиров, Р.С.Вахидов

Уфимский авиационный институт

Анионы ортофосфорной кислоты, еще недавно считавшиеся поверхностно-инактивными /1/, способны в определенных условиях адсорбироваться на межфазной границе металл-электролит /2, 3/. О поверхностно-активных свойствах ионов фосфорноватистой и фосфористой кислот имеются лишь предположения /4,5/.

Ниже приводятся результаты экспериментальных исследований адсорбционных свойств фосфорноватистой (H_3PO_2), фосфористой (H_3PO_3) и ортофосфорной (H_3PO_4) кислот и их анионов. Методом радиоактивных индикаторов /3/ изучена зависимость величины адсорбции анионов на компактной меди от потенциала, температуры, концентрации и pH растворов H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4 , а также кинетика адсорбции.

В пределах концентрации 10^{-4} – 10^{-2} М адсорбция исследованных анионов на катодно-поляризованной меди (–0,25 в по н.в.э.) вполне удовлетворительно описывается логарифмической изотермой

$$\Theta = A + f^{-1} \ln c, \quad (1)$$

где Θ – степень заполнения поверхности адсорбированными атомами, c – концентрация исследуемого раствора, A и f – постоянные величины. При этом наклон изотерм адсорбции меняется при переходе от аниона гипофосфита $f_{\text{H}_2\text{PO}_2^-} = 34$ к фосфиту $f_{\text{H}_2\text{PO}_3^-} = 37$ и фосфату $f_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 42$. В одинаковых условиях адсорбируемость анионов на меди заметно снижается в ряду $\text{H}_2\text{PO}_2^- > \text{H}_2\text{PO}_3^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$.

Адсорбция исследуемых анионов линейно растет с увеличением логарифма времени до некоторого постоянного значения, зависящего, по-видимому, от энергетического спектра металла-адсорбента и потенциала экспозиции. Средний логарифмический участок изотерм подчиняется уравнению

$$\Theta = B + (\alpha f)^{-1} \ln \tau, \quad (2)$$

где αf для гипофосфит-ионов равно 25,3, для фосфит-ионов

19,4 и для фосфат-ионов 16,8. Подставляя соответствующие значения Γ анионов H_2PO_2^- , H_2PO_3^- и H_2PO_4^- из изотерм адсорбции получаем, что для этих анионов коэффициент переноса α равен 0,74 ; 0,51 ; 0,40 ,соответственно.

Адсорбируемость рассматриваемых соединений фосфора является функцией pH раствора (рис.1). В области низких pH величины адсорбции частиц исследуемых кислот малы и возрастают в интервале pH от 2 до 6-7, при более высоких pH снова снижаются.

Повышение температуры от 20 до 70°C вызывает усиление адсорбции анионов H_2PO_2^- , H_2PO_3^- и H_2PO_4^- на меди, что свидетельствует, очевидно, о химическом взаимодействии адсорбата с адсорбентом. Однако при более высоких температурах адсорбируемость исследуемых анионов снижается.

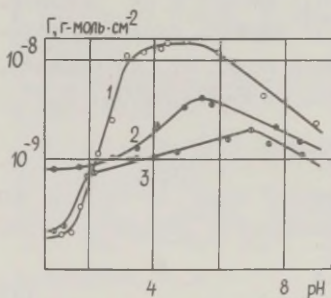


Рис.1.

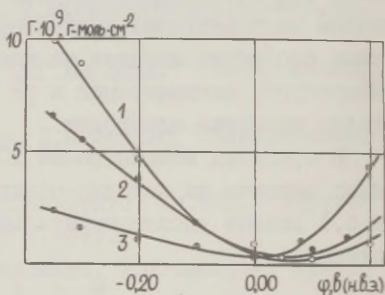


Рис.2.

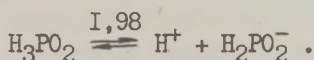
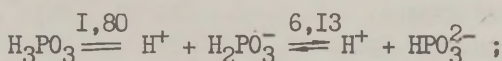
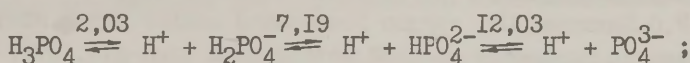
Рис.1. Зависимость от pH адсорбции гипофосфит-(1), фосфит-(2) и фосфат-ионов (3) на меди из 0,005 М растворов NaH_2PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4 за 30 минут при потенциале -0,25 в (н.в.э.). Температура 20°C.

Рис.2. Зависимость адсорбции гипофосфит-(1), фосфит-(2) и фосфат-ионов (3) на меди от потенциала электрода за 30 минут при температуре 20°C. Концентрация растворов H_3PO_2 , H_3PO_3 и H_3PO_4 0,005 М.

Поверхностная активность анионов фосфорноватистой, фосфористой и ортофосфорной кислот зависит также от заряда поверхности меди (рис.2). Адсорбция минимальна в области определенных потенциалов, близких к точке нулевого заряда металла. При катодной поляризации адсорбция гипофосфит- (кривая 1)

и фосфит-ионов (кривая 2) резко возрастает. Адсорбируемость фосфат-ионов (кривая 3) возрастает гораздо медленнее. При анодной поляризации также наблюдается некоторый рост адсорбируемости исследуемых анионов.

Экспериментальные данные свидетельствуют о сложном характере адсорбции анионов фосфора на меди. Анионы исследуемых кислот при одинаковых условиях обладают различными поверхностно-активными свойствами. Ступени диссоциации исследуемых кислот при 25°C определяются следующими величинами pH /6/:



Изломы кривых рис. I хорошо совпадают со значениями pH ступеней диссоциации рассматриваемых кислот. Из уравнений диссоциации и рис. I видно, что наибольшей адсорбируемостью обладают однозарядные анионы H_2PO_2^- , H_2PO_3^- , H_2PO_4^- . Более низкая адсорбируемость молекул H_3PO_2 , H_3PO_3 и H_3PO_4 связана, вероятно, с уменьшением их полярности по сравнению с соответствующими анионами.

Потенциалы минимальной адсорбции исследуемых анионов совпадают с потенциалом нулевого заряда меди /7/. При катодной поляризации гипофосфит-, фосфит- и фосфат-анионы адсорбируются на поверхности меди, по-видимому, водородными атомами к поверхности металла. Необходимо отметить, что в ряду анионов H_2PO_2^- , H_2PO_3^- , H_2PO_4^- по мере уменьшения числа атомов Н, ковалентно связанных с фосфором, возрастает число атомов кислорода, окружающих фосфор, снижая полярность частицы. Следовательно, можно полагать, что возможность адсорбироваться на межфазной границе через водородные атомы наиболее велика у иона H_2PO_2^- и минимальна у H_2PO_4^- . При положительных потенциалах исследуемые анионы фосфора адсорбируются на поверхности меди, вероятно, путем образования связи типа $\text{O} \dots \text{M}$ с поверхностными атомами адсорбента, поэтому анодная поляризация благоприятствует притяжению и хемосорбции исследуемых анионов.

Л и т е р а т у р а

1. В.В.Скорчеллетти, Теоретическая электрохимия, М.-Л., Изд-во "Химия", 1970, с. 372.
 2. В.Е.Казаринов, Н.А.Балашова, Coll.Czechoslov.Chem.Comm., 30, 4184 (1965).
 3. Р.С.Вахидов, М.Н.Бакиров, ДАН СССР, 216, 1312 (1974).
 4. А.А.Никифорова, Г.А.Садаков, Электрохимия, 3, 1207 (1967).
 5. Р.С.Вахидов, Сб. трудов Всесоюзной межвуз.научн.конф. по теории процессов цветной металлургии, Алма-Ата, 1971, с.372.
 6. Справочник химика, т.3, М.-Л., Изд-во "Химия", 1964, с.78.
 7. В.Л.Хейфец, Б.С.Красиков, А.Л.Ротинян, Электрохимия, 6, 910 (1970).
-

СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ НИКЕЛЬ — ЭЛЕКТРОЛИТ

Н.А.Балашова, Н.Т.Горохова, М.И.Кулезнева, С.А.Дилин
Институт электрохимии АН СССР

Практическое применение никеля в некоторых источниках тока, в качестве катализатора ряда жидкофазных реакций и материала для изготовления специальной аппаратуры, работающей часто в агрессивных средах, требует изучения структуры поверхностного слоя, возникающего на границе фаз. В литературе нет систематических данных по этому вопросу. Большая часть исследований относится к проблемам коррозии и пассивации никеля и адсорбции на нем кислорода. Мало исследовано адсорбционное поведение никеля по отношению к ионам электролитов и их влияние на электрохимическое поведение его в растворах с различным рН.

Исследования, проводимые в Институте электрохимии АН СССР в последние годы методами радиоактивных индикаторов и стационарных потенциостатических поляризационных кривых, показали, что адсорбционное, коррозионное и электрохимическое поведение никеля взаимосвязаны. Одним из основных факторов,

определяющих ионную структуру поверхностного слоя, возникающего на никеле в кислых и, особенно, в щелочных растворах, является исходное состояние его поверхности по отношению к адсорбированному кислороду и фазовым окислам. Оно отражается на величинах адсорбции катионов (Γ_{K^+}) и анионов (Γ_{A^-}), а также изменяет вид зависимости их от потенциала, pH и концентрации растворов. По этой причине строение поверхностного слоя следует рассматривать для никеля с определенной степенью окисленности или для полностью восстановленной поверхности.

В настоящем сообщении приводятся данные, полученные методом радиоактивных индикаторов на компактном никеле (НП-2), который до начала каждого опыта обезжиривался чистым этиловым спиртом, длительно обрабатывался содовой пастой, зачищался тонким стеклянным порошком и в закрытой ячейке подвергался глубокой катодной поляризации в растворе кислоты или щелочи, непрерывно перемешиваемом водородом. Далее без сообщения с внешней атмосферой этот раствор заменялся исследуемым, меченым соответствующим радиоактивным изотопом, предварительно тщательно очищенным и обескислороженным. Все адсорбционные и электрохимические измерения начинались при потенциале восстановления никеля в потенциостатическом режиме непосредственно после его предварительной подготовки. При потенциалах, лежащих положительнее обратимого водородного, растворы перемешивались аргоном. Во времени устанавливались стационарные значения адсорбции ионов, рассчитываемые из радиоактивности электрода, измеряемой без вынесения его из раствора и прерывания поляризации по методике /1/. В этих условиях исходное состояние поверхности никеля соответствовало практически полному отсутствию фазовых окислов и характеризовалось, в основном, наличием адсорбированного водорода. По /2/ в щелочных растворах (0,1 N KOH) при отрицательных значениях φ_r^{*} степень покрытия никеля водородом близка к единице, и падает в результате ионизации при изменении φ_r в анодную сторону. При $\varphi_r = +0,2$ в она составляет 0,3. Количество адсорбированного кислорода в интервале φ_r от 0 до 0,2 в возрастает и соответствует степени покрытия 0,05 и 0,2 при этих двух значениях φ_r . Для кислых растворов такие данные отсутствуют. Из электрохимических данных

^{*}) φ_r - потенциал против водородного электрода в том же растворе.

известно, что в кислых растворах токи анодного растворения никеля много выше, чем в щелочных. Анионы солей активируют процесс анодного растворения и затрудняют наступление пассивного состояния /3/.

Из рассмотрения ионного состава поверхностного слоя на никеле в подкисленных растворах ($pH = 3$) хлоридов, бромидов, сульфатов натрия и цезия, можно видеть (рис. I), что при наиболее отрицательных значениях φ имеется максимальное количество катионов и минимальное — анионов. С изменением потенциала в анодную сторону Γ_{K^+} падает, а Γ_{A^-} возрастает. В результате такого хода адсорбционных кривых наблюдается их пересечение, отвечающее равенству $\Gamma_{K^+} = \Gamma_{A^-}$. Потенциал, при котором осуществляется такое равенство, соответствует потенциалу нулевого свободного заряда металла /4/. Для платиновых металлов такая методика определения потенциалов нулевого заряда была успешно применена в различных растворах. Надежность полученных этим методом данных подтверждена другими независимыми методами /5/.

Из рис. I видно, что на никеле $\Gamma_{K^+} = \Gamma_{A^-}$ в растворе $NaBr$ при $\varphi = -0,33$ в, в $NaCl$ при $\varphi = -0,38$ в и в Na_2SO_4 $\varphi = -0,20$ в (н.в.э.). Для $CsBr$ была получена величина $-0,39$ в (н.в.э.). Эти значения близки к литературным данным по потенциалу нулевого заряда никеля в кислых растворах, полученным различными методами /6/.

При этих значениях потенциала свободный заряд поверхности отсутствует и, следовательно, преимущественная адсорбция катионов при более отрицательных потенциалах и анионов при более положительных — может определяться зарядом поверхности никеля. Таким образом интерпретируются результаты, полученные для платиновых металлов в растворах солей натрия и цезия. Для катионов цезия принимается во внимание небольшая специфическая адсорбция /5, 6/. Для никеля такое объяснение не может быть единственным, так как значения Γ для всех ионов очень велики, а их изменения с потенциалом не монотонны. Кроме того, величины Γ_{Na^+} значительно превышают Γ_{Cs^+} в области отрицательных потенциалов и более резко падают с изменением φ_r в анодную сторону. При положительных значениях φ_r величины Γ_{Na^+} и Γ_{Cs^+} сближаются.

Обнаруженная для никеля зависимость величин Γ от концентрации растворов очень велика и различна для катионов и

анионов (рис.2). Эта зависимость линейна в координатах $\lg \Gamma - \lg c$, что характерно для неравномерно-неоднородной поверхности. Изотермы такого вида были получены радиохимическим методом на гладком никеле в растворах Na_2SO_4 с $\text{pH}=3$ в /7/ и на порошковом никеле в растворах NaOH в /8/. Из рис.2 видно, что зависимости $\lg \Gamma$ от $\lg c$ совпадают для потенциалов $-0,15$ в и 0 в в растворах NaBr и близки в растворах NaCl . Это является косвенным указанием на отсутствие кислорода на никеле при $\varphi_{\text{r}} = 0$ в в подкисленных растворах. Важно, что для катионов Na^+ в NaCl при $\varphi_{\text{r}} = -0,25$ в наблюдается значительно большая зависимость Γ от c , чем при $\varphi_{\text{r}} = 0$ в. Природа аниона не влияет на наклон кривых $\lg \Gamma - \lg c$.

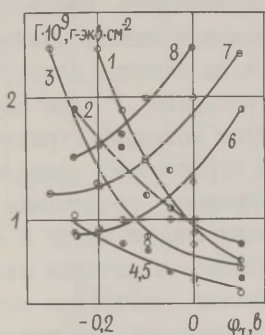


Рис.1.

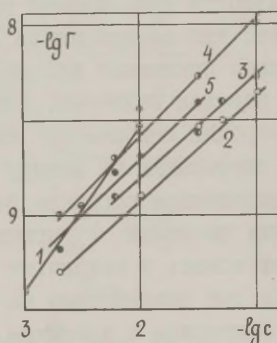


Рис.2.

Рис.1. Зависимость величин адсорбции катионов Na^+ (1 - 3), Cs^+ (4, 5) и анионов Br^- (6, 8), Cl^- (7) от потенциала никеля в подкисленных ($\text{pH}=3$) растворах ($5 \cdot 10^{-3}$ N) NaBr (1, 8), NaCl (3, 7), Na_2SO_4 (2), CsBr (4, 6) и Cs_2SO_4 (5).

Рис.2. Зависимость величин адсорбции катионов Na^+ (1) и анионов Cl^- (2, 3), Br^- (4), SO_4^{2-} (5) от концентрации подкисленных ($\text{pH}=3$) растворов NaCl (1-3), NaBr (4) и Na_2SO_4 (5) при $\varphi_{\text{r}} = -0,25$ в (1), $\varphi_{\text{r}} = -0,15$ в (2) и $\varphi_{\text{r}} = 0$ в (3-5).

При оценке степени покрытия никеля катионами и анионами следует исходить из определенного предположения об их состоянии на поверхности. Если предположить, что при отрицательных потенциалах Na^+ и Cs^+ адсорбируются в соотношении 1 катион на 1 атом никеля, то при концентрации NaCl , равной

$5 \cdot 10^{-3}$ н, степень покрытия поверхности катионами Na^+ превысит монослой, а при еще больших концентрациях составит несколько монослоев. То же получается для других растворов. Для Cs^+ максимальные степени покрытия не превышают 0,4–0,5 от монослоя независимо от природы аниона. На платинированной платине в сходных условиях наблюдались степени покрытия катионами Na^+ и Cs^+ порядка сотых долей монослоя при логарифмической зависимости Γ от c /5/.

Для сравнения нами были сделаны измерения адсорбции катионов Na^+ и анионов Br^- на гладкой платине в тех же условиях, что и на никеле. Адсорбционные эффекты, полученные в подкисленном растворе NaBr , лежали за пределами чувствительности применяемой радиохимической методики. Отсюда следует, что адсорбция Na^+ и Br^- на гладком никеле действительно превышает адсорбцию этих ионов на платине более, чем на порядок величины. Тот же порядок величины Γ для случая адсорбции анионов Cl^- был получен путем потенциометрического титрования по методу осаждения на порошковом никеле в подкисленном растворе NaCl . Таким образом, объяснение высоких значений Γ ионов и сильной зависимости их от c следует искать в механизме адсорбции катионов и анионов на никеле при воздействии на него подкисленных растворов солей, не связанном с влиянием заряда его поверхности, как это сделано для платиновых металлов.

Особенно заметные отличия Γ, φ_r -кривых для никеля от аналогичных зависимостей для платины получены в щелочных растворах. Из адсорбционных кривых рис.3 следует, что монослойное покрытие никеля катионами Na^+ достигается в $5 \cdot 10^{-3}$ н NaOH уже при $\varphi_r = -0,1$ в. В подщелоченных растворах солей, где c_{Na^+} в три раза выше, в области отрицательных значений φ_r достигаются покрытия, соответствующие при таком расчете нескольким монослоям. Существенно, что при смещении потенциала никеля в анодную сторону величины Γ_{Na^+} в растворе NaOH уменьшаются более резко, чем Γ_{Cs^+} в CsOH . В подщелоченных растворах солей с ростом положительных значений φ_r обнаружено очень небольшое возрастание Γ_{A^-} . При отрицательных φ_r величины Γ_{A^-} почти не изменяются с потенциалом и соответствуют десятым долям монослоя, что может быть объяснено сильной специфической адсорбцией анионов Cl^- , Br^- и SO_4^{2-} с неполным переносом заряда. При равных концент-

рациях соли адсорбция катионов Na^+ заметно выше, чем Cs^+ , как следует из рис.3 для растворов хлоридов натрия и цезия. Это различие, однако, заметно меньше, чем для растворов NaOH и CsOH и не исчезает при смещении потенциала до 0 в.

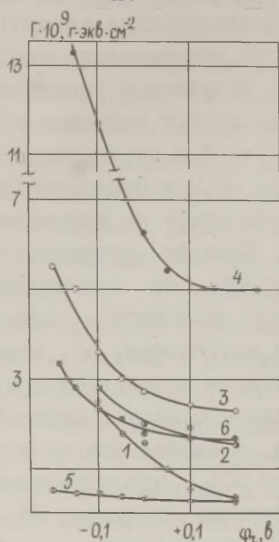


Рис.3.

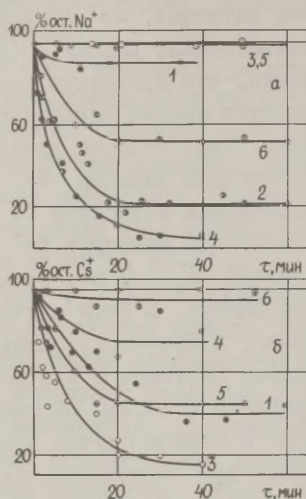


Рис.4.

Рис.3. Зависимость величин адсорбции катионов Na^+ и Cs^+ от потенциала никеля в $5 \cdot 10^{-3} \text{ N NaOH}$ (1), CsOH (5) и в $5 \cdot 10^{-3} \text{ N}$ растворах солей с $\text{pH} = 12$: NaBr (2), NaCl (3), Na_2SO_4 (4), CsCl (6).

Рис.4. Кинетика вытеснения предварительно адсорбированных катионов Na^+ катионами Cs^+ (а) и кинетика вытеснения предварительно адсорбированных катионов Cs^+ катионами Na^+ (б) при различных потенциалах адсорбции-вытеснения. 1, 2 - $5 \cdot 10^{-3} \text{ N NaOH}$, CsOH ; 4 - $5 \cdot 10^{-3} \text{ N NaCl}$, CsCl , $\text{pH} = 3$; 5, 6 - $5 \cdot 10^{-3} \text{ N NaCl}$, CsCl , $\text{pH} = 12$. $\varphi_{\text{r}} = -0,2 \text{ в (1, 3, 5)}$; $\varphi_{\text{r}} = 0 \text{ в (2, 4, 6)}$.

В подщелоченных растворах солей влияние природы аниона на адсорбцию катионов Na^+ проявляется сильнее, чем в подкисленных. Величины Γ_{Na^+} в щелочном растворе Na_2SO_4 значительно больше, чем в растворах NaCl и NaBr в равных условиях. Это согласуется с данными, полученными в тех же растворах на порошковом никеле [9]. Для катионов Cs^+ в под-

кисленных растворах не обнаружено влияния природы аниона.

Для выяснения механизма адсорбции катионов Na^+ и Cs^+ на никеле в кислых и щелочных растворах была изучена кинетика вытеснения предварительно адсорбированных катионов Na^+ катионами Cs^+ и кинетика вытеснения предварительно адсорбированных катионов Cs^+ катионами Na^+ при потенциалах адсорбции-вытеснения, равных $-0,20$ в и 0 в. Полученные результаты показали, что прочность связи адсорбированных катионов с поверхностью никеля определяется их природой и потенциалом адсорбции. Так, если на никеле при $\varphi_r = -0,2$ в предварительно адсорбированы катионы Na^+ , то за 30–60 минут не наблюдается их вытеснения катионами Cs^+ (рис.4а). Если же предварительная адсорбция катионов Na^+ производилась на неокисленном никеле при $\varphi_r = 0$ в, то их вытеснение происходило относительно быстро. В этом случае кинетика вытеснения, а, следовательно, и прочность связи Na^+ с никелем зависит от природы аниона раствора и его pH. Наименьшая прочность связи Na^+ наблюдалась в кислом растворе хлорида, а наибольшая — в щелочном. В первом случае через 20 минут 90% адсорбированных катионов Na^+ заменялось Cs^+ , но в течение следующих 20 минут оно уменьшалось лишь на 5%. Следовательно, при $\varphi_r = 0$ в в подкисленном CsCl образуется более прочная связь катиона с никелем, чем в NaCl . В подщелоченных NaCl и CsCl прочность связи катионов Na^+ и Cs^+ близка. В растворе CsOH прочность связи Cs^+ с никелем больше, чем Na^+ в NaOH , если $\varphi_r = 0$ в.

После предварительной адсорбции Cs^+ с последующим вытеснением этих катионов катионами Na^+ получены данные, подтверждающие эти выводы. Из рис.4б следует, что при $\varphi_r = 0$ в адсорбция Cs^+ из подкисленного CsCl менее прочная, чем из подщелоченного CsCl . В первом случае вытеснение Cs^+ катионами Na^+ происходит на 25%, а во втором на 5%. При $\varphi_r = -0,2$ в, однако, происходит значительно более выраженное вытеснение катионов Cs^+ катионами Na^+ . Следовательно, при отрицательных потенциалах катионы Na^+ проявляют более прочную связь с никелем, чем при $\varphi_r = 0$ в, зависящую от pH раствора. В щелочных растворах катионы Na^+ вытесняются труднее, чем в кислых.

Высокая прочность связи и большие величины адсорбции катионов Na^+ при отрицательных потенциалах неокисленного ни-

келя, сильная зависимость Γ_{Na^+} от концентрации растворов и превышение этой величины над величиной Γ_{Cs^+} позволяют сделать вывод о внедрении катионов Na^+ при катодной поляризации никеля. Впервые такое предположение было выдвинуто японскими учеными /10/ и подтверждено в работах Б.Н.Кабанова/11/.

При изменении потенциала в анодную сторону образовавшиеся интерметаллиды должны разрушаться /11/. При $\varphi_{\text{г}} = 0$ в и более анодных потенциалах, особенно в щелочных растворах, на поверхности никеля появляется адсорбированный кислород и состав поверхностного слоя усложняется. Основная роль в его образовании принадлежит анионам. Адсорбция анионов в области потенциалов активного растворения возрастает, особенно резко в кислых растворах. С началом спада тока анодного растворения Γ_{A^-} в щелочных растворах почти не изменяется, а в кислых проходит через максимум и при $\varphi_{\text{г}} > 0,4$ в остается на уровне, близком к необходимому для построения одного монослоя, если считать, что один простой анион адсорбируется на одном атоме никеля. Однако, более вероятным является предположение об образовании анионных комплексов, участвующих в процессе растворения и возникновения относительно пассивирующих слоев. Участие анионов в этих процессах вытекает из адсорбционных данных и находится в соответствии с представлениями современной теории растворения металлов /12/. В таких случаях соответственно высокому координационному числу никеля во внутренней сфере комплекса на один атом никеля может приходиться несколько анионов. Рассчитанная из таких соображений степень покрытия поверхности будет соответствовать десятым долям монослоя, что обычно для специфически адсорбированных ионов.

Все имеющиеся для никеля данные свидетельствуют о сильно выраженной хемосорбции анионов Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , их активирующем влиянии на процесс растворения никеля и возникновение пассивирующих слоев. Адсорбция катионов Na^+ и Cs^+ связана со специфической адсорбцией анионов. Для Na^+ кроме того характерно явление проникновения в никель. Ионный состав поверхностного слоя тесно связан с состоянием поверхности никеля по отношению к кислороду.

Л и т е р а т у р а

1. В.Е.Казаринов, Электрохимия, 2, 1170 (1966); 8, 398 (1972).
2. А.Г.Пшеничников, В.Д.Ковалевская, Пятое Всесоюзное совещание по электрохимии I. Тезисы докладов, Москва, 1975, с. 277.
3. Н.А.Балашова, Н.Т.Горохова, М.И.Кулезнева, Пятое Всесоюзное совещание по электрохимии II. Тезисы докладов, Москва, 1975, с. 185.
4. Н.А.Балашова, Н.С.Меркулова, Тр. ин-та физ.химии АН СССР, Москва, 1958, вып.6, с.12 ; Н.А.Balashova, V.E.Kazarinov, J.Electroanalyt.Chem., 3, 135 (1973).
5. В.Е.Казаринов, О.А.Петрий, В.В.Тополев, А.В.Лосев, Электрохимия, 7, 1365 (1971); О.А.Петрий, Докторская диссертация, М., 1970.
6. Б.С.Красиков, В.В.Сысоева, ДАН СССР, 114, 826 (1957) ; В.Л.Хейфец, Л.С.Рейшахрит, Уч. зап. ЛГУ, № 169, 173 (1953); А.Легран, С.Д.Левина, Ж.физ.химии, 14, 211 (1940); J.O'M. Bockris, S.D.Argado, E.Gileadi, Electrochim. Acta, 14, 1259 (1969).
7. Н.А.Балашова, Н.Т.Горохова, С.А.Лилин, Электрохимия, 9, 666 (1973).
8. Н.А.Балашова, Г.Д.Закумбаева, Л.А.Бекетаева, Тр. ин-та орг. катализа и электрохимии, Алма-Ата, т. 6, 1973, с.110.
9. Н.А.Балашова, Л.А.Бекетаева, Электрохимия, 10, 126 (1974).
10. R.Notoya, A.Matsuda, J.Res.Inst.Catalysis Hokkaido Univ., 14, 198, (1966); T.Ohmori, A.Matsuda, *ibid*, 15, 201 (1967).
11. Б.Н.Кабанов, И.Г.Киселева, И.И.Астахов, Электрохимия, 8, 955 (1972).
12. Я.М.Колотыркин, Ю.А.Попов, Ю.В.Алексеев, Электрохимия, 9, 624, 629 (1973).

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИ- И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ И ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ

В.В.Батраков

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

Поверхность поликристаллического электрода энергетически неоднородна. На поверхности электрода имеются кристаллиты, ориентированные разными кристаллографическими гранями, границы зерен и другие дефекты, что приводит к различию в адсорбционных свойствах отдельных участков металла. Последнее может служить причиной неравномерной коррозии, росту дендритов при электроосаждении металлов, что подчеркивает важность изучения влияния кристаллической структуры на адсорбционные свойства металлов. Более ранние работы, посвященные этому вопросу и имевшие в основном качественный характер, были рассмотрены в монографиях /1/.

Количественное изучение влияния кристаллической структуры поверхности на адсорбционные свойства электродов, по-видимому, наиболее перспективно в настоящее время для ртутеподобных металлов (свинец, висмут, цинк и др.), так как строение двойного слоя и основные закономерности адсорбции органических веществ на этих электродах сравнительно близки к ртутному, применительно к которому Фрумкин и Дамаскин была развита количественная теория адсорбции органических соединений /1, 2/. В последнее время на кафедре электрохимии МГУ были проведены такого рода исследования на цинковом электроде, результаты которых рассмотрены в настоящем обзоре.

Изучение адсорбции *n*-пропилового, *n*-бутилового и *n*-амилового спиртов на грани (0001) и циклогексанола на гранях (0001), (1010) и (1120) (Ю.П.Ипатов, В.В.Батраков) показало, что адсорбционное поведение исследованных соединений может быть количественно описано теорией Фрумкина-Дамаскина с помощью модели двух параллельных конденсаторов. Подтверждением этому могут служить результаты, приведенные на рис.1 *).

Как видно из рис.1, расчетная и экспериментальная *S*, - кривые для циклогексанола на грани (0001) близки между со-

*) Все значения потенциалов даны относительно насыщенного каломельного электрода.

бой. Расчет проводился по формуле, вытекающей из модели двух параллельных конденсаторов при условии выполнения изо-термы Фрумкина /3/

$$C = C_0(1-\Theta) + C'\Theta + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon')^2}{A} \frac{\Theta(1-\Theta)}{1-2a\Theta(1-\Theta)}, \quad (I)$$

где C_0 , C' , ϵ_0 и ϵ' - значения емкости и заряда электрода в растворе фона и в присутствии органического вещества при $\Theta = 1$; Θ - степень заполнения; $A = RT\Gamma_M$; Γ_M - количество адсорбированного вещества при предельном заполнении поверхности ($3 \cdot 10^{-10}$ моль/см²); a - аттракционная постоянная (1,75). Сопоставление адсорбционных параметров показало, что адсорбционные свойства граней (0001), (10 $\bar{1}$ 0) и (11 $\bar{2}$ 0) монокристалла цинка заметно различаются. Так, энергия адсорбции циклогексанола (а также катионов тетрабутиламмония) снижается с уменьшением ретикулярной плотности граней в ряду (0001), (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0), что объясняется увеличением энергии адсорбции воды в указанном ряду граней.

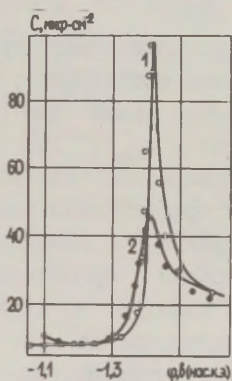


Рис.1.

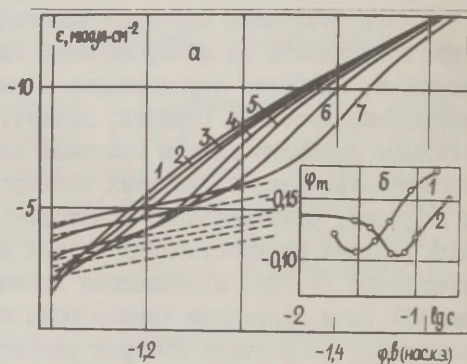


Рис.2.

Рис.1. C, ϕ -кривые, измеренные в 0,1 N KCl, содержащем $1,5 \cdot 10^{-1}$ M циклогексанола на грани (0001) (1) и поликристаллическом цинке (2); точки - эксперимент, сплошные линии - расчет по уравнениям (I) и (I5), соответственно.

Рис.2. а) ϵ, ϕ -кривые для поликристаллического электрода в 0,1 N KCl с добавкой циклогексанола: 1 - 0; 2 - $2 \cdot 10^{-2}$; 3 - $3 \cdot 10^{-2}$; 4 - $4,5 \cdot 10^{-2}$; 5 - $6 \cdot 10^{-2}$; 6 - $9 \cdot 10^{-2}$; 7 - $1,5 \cdot 10^{-1}$ M. б) Зависимость ϕ_M от логарифма концентрации циклогексанола (1) и н-амилового спирта (2); величина ϕ_M дана относительно п.н.з. грани (0001).

Представляло интерес изучить возможности применения модели двух параллельных конденсаторов для поликристаллического электрода. Анализ ε, φ -кривых показывает, что потенциал максимальной адсорбции (φ_M) поликристаллического электрода в значительной мере зависит от концентрации адсорбата (c) (рис.2), что указывает на отклонение системы от модели двух параллельных конденсаторов. Наблюдаемые особенности можно объяснить влиянием неоднородности поверхности. Для упрощения вопроса рассмотрим поведение электрода, состоящего из двух кристаллографических граней. Различие между гранями заключается только в значениях потенциала нулевого заряда (п.н.з.) — разница равна $\Delta\varphi$, остальные параметры одинаковы (C_0, C', φ_N — адсорбционный скачок потенциала), для каждой грани выполняется модель двух параллельных конденсаторов. В этом случае

$$\varphi_M = -C' \varphi_N / (C_0 - C') + \Delta\varphi \theta_2 / (\theta_1 + \theta_2) \quad , \quad (2)$$

где θ_1 и θ_2 — степени покрытия адсорбатом I и 2-ой грани при φ_M . Зависимость φ_M от c определяется вторым членом соотношения (2). Нетрудно видеть, что максимальное изменение φ_M составляет $\Delta\varphi_M = \pm \Delta\varphi/2$. Зависимость φ_M от c для поликристаллического электрода можно качественно моделировать с помощью монокристаллического электрода с двумя гранями. Если полагать, что основной причиной φ_M, c -зависимости является различие в п.н.з. отдельных кристаллографических граней ($\Delta\varphi$) ^{*)}, то можно весьма приближенно оценить величину $\Delta\varphi_M$ для поликристаллического электрода (таблица).

Поскольку выяснение возможности применения модели двух параллельных конденсаторов для поликристаллического электрода имеет принципиальное значение, нами совместно с Б.Б. Дамаскиным этот вопрос был рассмотрен в общем виде. Предполагалось, что на поверхности поликристаллического электрода имеется n зерен, ориентированных к поверхности разными гранями, доля каждой 1_n , каждая грань характеризуется собственными значениями емкости и п.н.з. в растворе фона (C_{0n}, φ_{0n}) и при предельном заполнении (C'_{n}, φ'_{n}) ^{жж)}.

^{*)} Вообще говоря, φ_M, c -зависимость может быть обусловлена также различием величин φ_N, C_0, C' .

^{жж)} Потенциалы $\varphi_{0n}, \varphi'_{n}$ отсчитаны от некоторого постоянно-го электрода сравнения, например нас.каломельного электрода.

Металл	$\Delta\varphi$	$\Delta\varphi_M$	Лит. данные
Ag	0,20	0,10	/4/
Cu	0,10	0,05	/5/
Zn	0,1-0,12	0,05-0,06	/6/
Bi ж)	0,03	0,03	/7/

Адсорбционный скачок потенциала для n -ой грани (зерна) соответственно равен $\varphi'_n - \varphi_{он}$. Допустим, что поверхность каждой грани однородна и для нее в присутствии адсорбированного вещества выполняется модель двух параллельных конденсаторов. Пренебрежем также влиянием границ зерен на адсорбцию органического вещества, так как площадь границ зерен значительно меньше площади самих зерен. Величины зарядов для поликристаллического электрода равны:

$$\epsilon_0 = \sum C_{он} (\varphi - \varphi_{он}) l_n = C_0 (\varphi - \varphi_0), \quad (3)$$

$$\epsilon' = \sum C'_n (\varphi - \varphi'_n) l_n = C' (\varphi - \varphi'), \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \epsilon &= \sum C_{он} (I - \theta_n) (\varphi - \varphi_{он}) l_n + \sum C'_n \theta_n (\varphi - \varphi'_n) l_n = \\ &= C_0 (\varphi - \varphi_0) - \varphi \sum (C_{он} - C'_n) \theta_n l_n + \sum (C_{он} \varphi_{он} - C'_n \varphi'_n) \theta_n l_n, \end{aligned} \quad (5)$$

где суммирование ведется по всем зернам, а величины $C_0 = \sum C_{он} l_n$ и $C' = \sum C'_n l_n$ - удельные емкости двойного слоя поликристаллического электрода в растворе фона и при $\theta = \sum \theta_n l_n = I$, $\varphi_0 = \sum C_{он} \varphi_{он} l_n / \sum C_{он} l_n$ и $\varphi' = \sum C'_n \varphi'_n l_n / \sum C'_n l_n$ - п.н.з. поликристаллического электрода при $\theta = 0$ и $\theta = I$ соответственно.

Подстановка (3), (4) и (5) в соотношение

$$\theta = (\epsilon_0 - \epsilon) / (\epsilon_0 - \epsilon') \quad (6)$$

показывает, что формула (6) не может быть применена для расчета θ поликристаллического электрода. Однако, если вместо ϵ' использовать линейную функцию

*) Для висмута получено различие между п.н.з. грани (III) и поликристалла. Предполагается, что п.н.з. поликристалла занимает промежуточное положение между кристаллографическими гранями с крайними значениями п.н.з.

$$\varepsilon'_{\text{эф}} = \varepsilon_M + C'(\varphi - \varphi_M) , \quad (7)$$

характеризующую зависимость некоторого эффективного заряда электрода от потенциала и удовлетворяющую условиям: при $\varphi = \varphi_M$, $\varepsilon'_{\text{эф}} = \varepsilon_M$ и $d\varepsilon'_{\text{эф}}/d\varphi = d\varepsilon'/d\varphi = C'$, то легко показать, что

$$\theta = (\varepsilon_0 - \varepsilon)/(\varepsilon_0 - \varepsilon'_{\text{эф}}) \quad (8)$$

при $C_{\text{он}} - C_n' = \text{const}$.

Как следует из (7), функция $\varepsilon'_{\text{эф}}, \varphi$ проходит через точку с координатами ε_M, φ_M (пунктирные линии на рис. 2) параллельно ε', φ -кривой. Используя формулу (8) нами были рассчитаны θ, φ -кривые и изотермы адсорбции циклогексанола и н-амилового спирта на поликристаллическом электроде.

Для приближенного описания адсорбции на равномерно неоднородной поверхности при учете аттракционного взаимодействия между частицами адсорбата нами совместно с Б.Б.Дамаскиным была предложена изотерма адсорбции

$$Bc = \frac{\text{sh}(f\theta/2)}{\text{sh}\{f(1-\theta)/2\}} \exp\left[\frac{f}{2} - a + a(1-2\theta)\text{sech}\{0,6f\}\right] , \quad (9)$$

где B - константа адсорбционного равновесия для участка поверхности с максимальной энергией адсорбции, f - фактор неоднородности поверхности. Изотерма (9) была получена суммированием изотерм Фрумкина для n участков поверхности. Предполагалось, что энергия адсорбции линейно изменяется по поверхности электрода, и истинная величина a для всех участков поверхности одинакова. Следует отметить, что изотерма (9) при $f \rightarrow 0$ переходит в изотерму Фрумкина, а при $a = 0$ - в изотерму Темкина /8/. Ранее в работе /9/ была предложена изотерма адсорбции, похожая на уравнение (9). Однако анализ показал, что указанная изотерма /9/ заметно отклонялась от реальной изотермы, особенно при больших a .

Изотерма (9) была использована для описания адсорбции циклогексанола на поликристаллическом цинковом электроде. Опенка f проводилась по изменению наклона экспериментальных изотерм (при $\theta = 0,5$), а также высот пиков десорбции при переходе от грани (0001), для которой предполагалось $f = 0$, к поликристаллу.

Дифференцируя уравнение (9) по θ при $\varphi = \text{const}$, получаем величину наклона изотермы, которая при $\theta = 0,5$ бу-

дет иметь вид:

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial \ln c} \right)_{\varphi, \theta=0,5} = \left[f \operatorname{cth} \left\{ \frac{f}{4} \right\} - 2a \operatorname{sech} \{0,6f\} \right]^{-1} \quad (I0)$$

В пределе при $f \rightarrow 0$ формула (I0) переходит в соотношение

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial \ln c} \right)_{\varphi, \theta=0,5} = \frac{1}{(4-2a)} \quad (II)$$

Используя формулы (I0) и (II), получим отношение наклонов изотерм (P)

$$P = (4-2a) / (f \operatorname{cth} \left\{ \frac{f}{4} \right\} - 2a \operatorname{sech} \{0,6f\}) \quad (I2)$$

Соотношение (I2) также справедливо при оценке f по высотам пика десорбции органического вещества, так как согласно теории адсорбции /I, 2/, высота пика определяется наклоном адсорбционной изотермы при $\theta=0,5$, т.е. $(\partial \theta / \partial \ln c)_{\theta=0,5}$ ^ж.

Полагая, что истинная величина a не изменяется при переходе от грани (000I) к поликристаллическому электроду, и рассчитав из экспериментальных данных отношение наклонов изотерм (высот пиков десорбции), по калибровочной P, f -зависимости можно определить фактор f ^{жж}. Третий способ расчета f основан на использовании формулы

$$a_{пк} = a(000I) \operatorname{sech} \{0,6f\} \quad (I3)$$

полученной при выводе изотермы (9). Величина a для цикло-

^ж) Из уравнения (I0) следует, что высота пика десорбции существенно зависит от величины f (рис.3). Из рис.3 видно, что высота пика снижается при увеличении неоднородности поверхности, особенно при низких значениях f . Последнее согласуется с данными работы /IO/, где было отмечено значительное снижение высоты пика десорбции при низких дозах облучения поверхности грани (000I) ионами аргона. Наиболее сильное влияние f на высоту пика наблюдается при высоких значениях a , что находится в согласии с выводами работ /II-I4/. В указанных работах было установлено, что для веществ, характеризующимися высокими a (тетрабутиламмониййодид, камфора) пики десорбции на поликристалле и грани (000I) значительно отличались по высоте, а при более низких значениях a различие в высотах пиков было невелико (анилин, тетрабутиламмонийсульфат).

^{жж}) Зависимость P от f строится для значения a , полученного для грани (000I). Как уже отмечалось, для циклогексанола $a = 1,75$.

гексанола на поликристаллическом электроде ($a_{\text{пк}}$) была равна 1,37. Результаты оценки f тремя рассмотренными способами дали близкие значения $f = 1,1 - 1,2$, что свидетельствует о надежности предложенных методов (В.В.Батраков, Б.Б.Дамаскин, Ю.П.Ипатов).

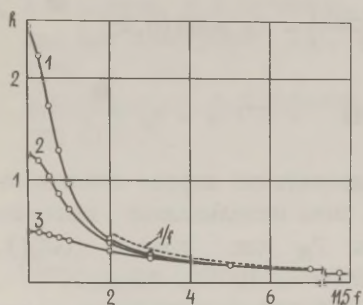


Рис.3.

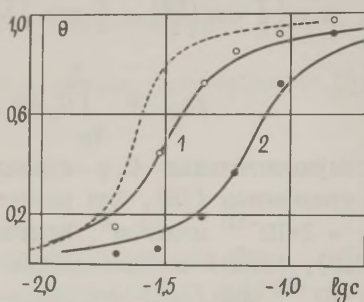


Рис.4.

Рис.3. Зависимость высоты пика десорбции от f , рассчитанная по уравнению (10) для значений a : 1 - 1,8 ; 2 - 1,6 ; 3 - 1,0.

Рис.4. Изотермы адсорбции циклогексанола на поликристаллическом электроде: 1 - при $\varphi = -1,15$ в ; 2 - при $\varphi = -1,3$ в (нас.к.э.). Точки - эксперимент, сплошные линии - расчет по уравнению (9), пунктир - изотерма адсорбции на грани (OOOI) при $\varphi = -1,15$ в.

На рис.4 приведены изотермы адсорбции циклогексанола, которые практически являются конгруэнтными по потенциалу. В области средних заполнений экспериментальные данные хорошо описываются изотермой (9). При $\varphi = -1,15$ в для поликристалла $V = V_{\text{max}} = 9,3$ л/моль, $V_{\text{min}} = V_{\text{max}}/e^f = 3,1$ л/моль. Величина V для грани (OOOI) при $\varphi = -1,15$ в занимает промежуточное положение между V_{max} и V_{min} и равна 7,2 л/моль.

Дифференцируя (5) по потенциалу, можно получить выражение для емкости поликристаллического электрода, которое при выполнении условия (8) имеет вид

$$C = C_0(1-\theta) + C'\theta - (\varphi - \varphi_m)(C_0 - C')\frac{d\theta}{d\varphi}, \quad (14)$$

где φ_m - потенциал максимальной адсорбции при фиксированной концентрации адсорбата. При учете зависимости константы

адсорбционного равновесия от потенциала и выполнении изотермы (9) уравнение (14) может быть преобразовано в соотношение

$$C = C_0(1-\theta) + C'\theta + \frac{(\Delta\epsilon_0 - \Delta\epsilon')^2}{A} n, \quad (15)$$

где

$$n = \left[\frac{f}{2} \operatorname{cth}\left\{\frac{f\theta}{2}\right\} + \frac{f}{2} \operatorname{oth}\left\{\frac{f(1-\theta)}{2}\right\} - 2a \operatorname{sech}\{0,6f\} \right]^{-1},$$

$$\Delta\epsilon_0 = \int_{\varphi_M}^{\varphi} C_0 d\varphi, \quad \Delta\epsilon = C'(\varphi - \varphi_M).$$

Экспериментальная C, φ -кривая достаточно хорошо описывается уравнением (15). Для расчета было использовано значение $\Gamma_M = 2 \cdot 10^{-10}$ моль/см². Величины Γ_M для граней (0001), (1010), (1120) соответственно равны $3 \cdot 10^{-10}$, $2,4 \cdot 10^{-10}$, $2,1 \cdot 10^{-10}$ моль/см², что указывает на наличие на поверхности поликристалла участков с более низкими значениями Γ_M , чем у основных кристаллографических граней.

Л и т е р а т у р а

1. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.В.Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, М., Изд-во "Наука", 1968 ; *Adsorption of Organic Compounds on Electrodes*, New York - London, Plenum Press, 1971.
2. А.Н.Фрумкин, Б.Б.Дамаскин, Современные аспекты электрохимии, М., Изд-во "Мир", 1967 г., с. 170.
3. А.Н.Фрумкин, Труды ин-та Л.Я.Карпова, вып.4, 56 (1925) ; вып.5, 3 (1926).
4. Т.Витанов, А.Попов, Э.С.Севастьянов, Электрохимия, 10, 346 (1974).
5. И.М.Новосельский, Н.И.Максимук, Л.Я.Егоров, Электрохимия, 9, 1518 (1973).
6. В.В.Батраков, Б.Б.Дамаскин, Ю.П.Ипатов, Электрохимия, 10, 144 (1974).
7. А.Н.Фрумкин, М.П.Пярноя, Н.Б.Григорьев, У.В.Пальм, Электрохимия, 10, 1130 (1974).
8. Г.А.Добренев, В.А.Головин, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума, Тарту, 1968, 63.

9. М.И.Темкин, Ж.физ.химии, 15, 296 (1941).
10. В.В.Батраков, А.И.Сиднин, М.М.Меламед, А.А.Предводителей, Электрохимия, 9, 864 (1973).
11. A.N.Frumkin, V.V.Batnikov, A.I.Sidnin, J.Electroanal. Chem., 39, 225 (1972).
12. В.В.Батраков, А.И.Сиднин, Электрохимия, 8, 743 (1972).
13. А.И.Сиднин, В.В.Батраков, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III. Материалы симпозиума, Тарту, 1972, с. 230.
14. В.В.Батраков, А.Н.Фрумкин, А.И.Сиднин, Электрохимия, 10, 216 (1974).

АНАЛИЗ СПЕКТРА ЭЛЕКТРООТРАЖЕНИЯ МЕТАЛЛА ПРИ ОДНОВРЕМЕННОЙ АДСОРБЦИИ ЧАСТИЦ РАЗНОГО СОРТА

Е.Б.Брик, Р.М.Лазоренко-Маневич, Я.М.Колотыркин

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова

Измерения электроотражения (ЭО) начинают широко применяться для изучения адсорбции /1/. В общем случае ЭО $\Delta R/R$ линейно связано при нормальном падении света с адсорбционными емкостями $C_i(\varphi)$ и зависит от оптических поляризуемостей $\alpha_i(\omega, \varphi)$

$$\chi \equiv \frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta \varphi} = \sum_{i=1}^n \hat{A}(\omega) \left[\hat{\alpha}_i(\omega, \varphi) C_i(\varphi) + \Gamma_i(\varphi) \frac{\partial \hat{\alpha}_i(\omega, \varphi)}{\partial \varphi} \right] \quad (1)$$

где $\hat{A}(\omega)$ — некоторая функция частоты света ω ; φ — электродный потенциал; n — число частиц разного сорта i , дающих существенный вклад в ЭО. Полезно провести анализ ЭО в приближении $\partial \alpha_i / \partial \varphi = 0$, когда $\chi(\omega, \varphi)$ является вектором в пространстве L , образованном базисными функциями $C_i(\varphi)$. В линейном пространстве любые $n+1$ векторов линейно зависимы, что выражается равенством

$$\left\| \begin{array}{cccc} \chi(\omega_1, \varphi_1) & \dots & \chi(\omega, \varphi_{n+1}) \\ \dots & \dots & \dots \\ \chi(\omega_{n+1}, \varphi_1) & \dots & \chi(\omega_{n+1}, \varphi_{n+1}) \end{array} \right\| = 0 \quad (2)$$

С помощью детерминанта (2) можно выяснить вопрос, во-первых, о принадлежности χ линейному пространству, т.е. о справедливости допущения $\partial\alpha_1/\partial\varphi = 0$, и, во-вторых, о размерности этого пространства n . Для определения n нужно последовательно использовать (2), начиная с $n = 1$. Для $n = 1$ и 2 можно рекомендовать графический анализ, основанный на следствиях из (2) и понятный из рис.1. При $n > 2$ удобнее, видимо, прямо использовать (2). Надо сказать, что в общем случае число адсорбирующихся частиц $m \geq n$, так как не все частицы одинаково сильно взаимодействуют со светом или реагируют на изменения φ ; некоторые из них могут оказаться "невидимыми" в исследуемом диапазоне ω и φ . Такие частицы в (1) можно не учитывать.

Проанализируем с помощью (2) спектры ЭО серебра. Известно, что спектр ЭО серебра в серной кислоте меняет форму при смещении φ в положительную сторону /2/. Сигнал ЭО при этом растет, но различные участки спектра растут непропорционально друг другу. Аналогичное поведение сохраняется в сульфатном растворе. Таким образом, $n \neq 1$. Дальнейший анализ показывает, что сигнал ЭО серебра в диапазоне $-0,4 \leq \varphi \leq 0,2$ в (о.в.э.) и при энергиях кванта $3,5 \leq \hbar\omega \leq 4,5$ эв и $1,8 \leq \hbar\omega \leq 2,6$ эв (весь диапазон $\hbar\omega$ в данной работе составлял 1,8 – 4,5 эв) хорошо удовлетворяет (2) при $n = 2$ (рис.1а). Можно сделать вывод, что спектр ЭО серебра в $\text{IN Na}_2\text{SO}_4$ при указанных $\hbar\omega$ связан с модуляцией количества двух частиц на границе, причем сравнительный вклад этих частиц в (1) зависит от φ , что и объясняет изменение формы спектра.

Существующая теория позволяет с достаточным основанием предположить, что одна из этих частиц – электрон металла /1/. Можно было бы предположить, что вторая частица является анионом SO_4^{2-} . Однако замена SO_4^{2-} на анион F^- не приводит к изменению зависимости ЭО от φ . Это указывает на то, что второй частицей является адсорбированный кислород (точнее ОН-группа). Из зависимости χ от φ при $\hbar\omega = 3,7$ эв можно установить, что адсорбция кислорода начинается при $\varphi \approx 0$ в.

Случай $n = 1$ реализуется добавкой в раствор I^- -иона, адсорбция которого на серебре резко увеличивает ЭО, которое хорошо описывается уравнением (2) с $n = 1$ (рис.1б) при $\varphi = -0,5 - 0,1$ в и $3,6 \leq \hbar\omega \leq 3,8$ эв и $1,8 \leq \hbar\omega \leq 2,6$ эв.

Очевидно, "видимой" в данном случае единственной частицей является адсорбированный I^- , что позволяет, пользуясь пропорциональностью χ и адсорбционной емкости $C_{\text{адс}}$ иодида, найти зависимость $C_{\text{адс}}$ от φ (рис.2), а также изучить кинетику адсорбции I^- на серебре с помощью анализа на комплексной плоскости χ /3/.

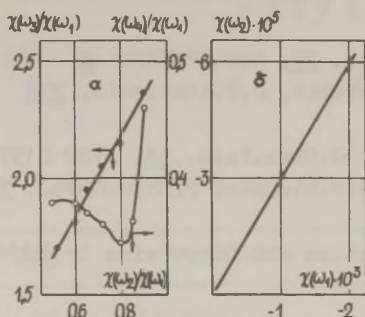


Рис.1.

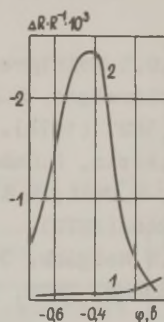


Рис.2.

Рис.1. Линейные соотношения между сигналами ЭО: а) I в Na_2SO_4 ; $\hbar\omega_1 = 4,2$ эв, $\hbar\omega_2 = 3,75$ эв, $\hbar\omega_3 = 3,9$ эв, $\hbar\omega_4 = 3,47$ эв. Диапазон изменения φ $-0,5$ — $+0,2$ в; частота модуляции $f_M = 30$ гц; амплитуда модуляции $\Delta\varphi = 100$ мв. б) I в $Na_2SO_4 + 3 \cdot 10^{-3}$ N NaI ; $\hbar\omega_1 = 3,75$ эв, $\hbar\omega_2 = 2,0$ эв. Диапазон изменения φ $-0,5$ — $-0,2$ в; $f_M = 20$ гц; $\Delta\varphi = 25$ мв.

Рис.2. Зависимость от φ ЭО серебра при $\hbar\omega = 3,75$ эв: 1 — I в Na_2SO_4 ; 2 — I в $Na_2SO_4 + 3 \cdot 10^{-3}$ N NaI ; $f_M = 20$ гц; $\Delta\varphi = 25$ мв.

В заключение следует отметить, что хорошо известные эллипсометрические измерения степени заполнения поверхности θ анионами основаны на допущении о пропорциональности получаемого сигнала $\delta\Delta$ или $\delta\psi$ количеству адсорбата /4/. Это допущение зачастую трудно обосновать. С помощью предлагаемого анализа этот вопрос может быть однозначно решен путем установления принадлежности $\delta\Delta$ и $\delta\psi$ пространству L с $n = 1$. Это требует проведения измерений при различных частотах света. При анализе согласно (2) можно избежать той области ω , где сигнал не связан линейно с количеством адсорбата. Например, для серебра в диапазоне $2,8 \leq \hbar\omega \leq 3,5$ эв, где имеется структура, отвечающая поверхностному плазмону

/5/, линейная связь между ЭО и количеством адсорбата отсутствует (рис.1а). Таким образом, и при эллипсометрических исследованиях адсорбции следует иметь в виду, что в общем случае не при любых ω существует линейная связь между θ и $\delta\Delta$, $\delta\psi$.

Л и т е р а т у р а

1. J.D.E.McIntyre, Surface Sci., 37, 658 (1973).
2. R.Garrigos, R.Kofman, D.Cheyssac, C.r.Acad.sci., 278, В 1027 (1974).
3. R.Adzic, B.Cahan, E.Yeager, J.Chem.Phys., 58, 1780 (1973).
4. W.-K.Paik, M.A.Genshaw, J.O'M.Bockris, J.Phys.Chem., 74, 4266 (1970).
5. J.N.Hodgson, Optical Absorption and Dispersion in Solids, London, 1970, p. 92.

О ПОТЕНЦИАЛЕ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ЗОЛОТА

Н.Г.Букур

Институт новых химических проблем АН СССР

Потенциал нулевого заряда золота ($\varphi_{\epsilon=0}^{\text{Au}}$) в водных растворах электролитов определялся многими исследователями. Расхождения в значениях $\varphi_{\epsilon=0}^{\text{Au}}$, полученных разными методами, значительны. Наиболее надежным для определения п.н.з. твердых металлов в настоящее время является, по-видимому, метод минимума дифференциальной емкости в разбавленных растворах. В таблице приведен ряд значений $\varphi_{\epsilon=0}^{\text{Au}}$ /I-II/, большинство из которых было найдено из емкостных измерений. В растворах поверхностно-инактивных электролитов п.н.з. золота лежит в интервале от +0,10 до +0,24 в (н.в.э.). Рекомендуемые Трасатти /I2/ и Фрумкин ¹ /I3/ значения равны соответственно +0,18 в /I4/ и +0,19 в /7/. Попытка оценить п.н.з. из данных по работам выхода по уравнению

$$\varphi_{\epsilon=0} = w_{\text{Me}} - A, \quad (I)$$

где A – постоянная, равная 4,78 /15/ или 4,72 /16/, сталкивается с трудностью выбора наиболее достоверного значения W_{Au} . Трасатти /17/ предлагает в качестве оптимального значения $W_{Au} = 4,78$ эв, так что по уравнению (I) п.н.з. золота должен быть близок к 0. Однако, Трасатти /12/ пришел к заключению, что п.н.з. переходных и sp -металлов по разному зависят от работ выхода. Для переходных металлов

$$\varphi_{E=0} = W_{Me} - 5,01 \quad (2)$$

и для sp -металлов

$$\varphi_{E=0} = W_{Me} - 4,69 \quad (3)$$

Таблица

Потенциалы нулевого заряда золота в водных растворах

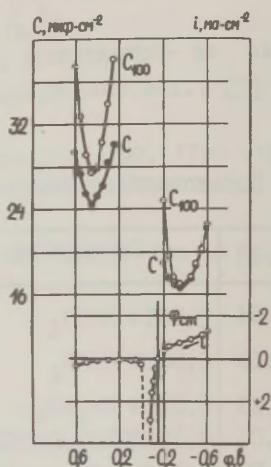
$\varphi_{E=0}$	Электролит	Метод	Ссылка
+0,24	0,001N $HClO_4$	Минимум емкости на грани (II0)	/I/
+0,19	0,001N $HClO_4$	Минимум емкости на грани (I00)	/I/
+0,23	0,02 N Na_2SO_4	Минимум емкости	/2/
-0,06	0,1N KCl ; 0,1N HCl	Зачистка электродов под раствором без поляризации	/3/
-0,08	0,1 N $NaOH$		
-0,24	0,1N KBr ; 0,1N $NaBr$		
-0,47	0,1N KI ; 0,1N NaI	то же	/4/
+0,15	0,1N NaF		
+0,13	0,1N Na_2SO_4 ; 0,1N $NaClO_4$		
+0,10	1/60 M K_2SO_4	Минимум емкости	/5/
-0,26	0,1N KCl	Э.к.кривые на твердом электроде	/6/
+0,19	0,005N NaF	Минимум емкости на грани (II0)	/7/
+0,19	0,1 N Na_2SO_4	Минимум емкости	/8/
+0,18	0,002 N NaF	Минимум емкости	/9/
+0,11	0,01N NaF	Скобление при замкнутой цепи	/10/
+0,08	0,01N K_2SO_4 ; 0,01N Na_2SO_4		
-0,08	0,01N KCl ; 0,01N $NaCl$		
-0,23	0,01N KBr	Минимум емкости	/11/
-0,50	0,01N KI		
-0,135	$5 \cdot 10^{-4}$ N $NaCl$		

Поскольку Cu , Ag , Au как типичные d -металлы, скорее от-

носятся к переходным /18/, а не к sp -металлам, как считает Трасатти, то из уравнения (2) при $w_{\text{Au}} = 4,78$ ав получим $\varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Au}} = -0,23$ в.

Из данных таблицы видно смещение п.н.з. золота более, чем на 0,5 в в сторону отрицательных значений при изменении анионного состава электролита в ряду $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$.

Рис. Зависимость емкости золотого электрода от потенциала: C_{100} - емкость, измеренная при 100 кГц; C - вычисленная частотно-независимая емкость двойного слоя; i - вольтамперная характеристика.



Измерения дифференциальной емкости, проведенные нами совместно с Алексеевой на твердом золотом электроде в расплаве NaCl-KCl при 700°C , показали, что C, φ -кривая имеет два минимума (рис.): один - отрицательнее стационарного потенциала, при $\varphi_{\text{min}} = -0,34$ в, другой - положительнее $\varphi_{\text{ст}}$ со значением φ_{min} в интервале $+0,25 \div +0,45$ в. Вольтамперная характеристика электрода показывает, что минимум емкости в области анодных поляризаций получен на пассивной поверхности. Пассивация золотого электрода в хлоридном расплаве может быть связана с образованием пленки нерастворимой соли золота, например, AuCl_3 или KAuCl_4 . Подтверждением сказанному являются результаты анализа частотной зависимости емкости электрода для областей потенциалов вблизи обоих минимумов. Для участка C, φ -кривой при катодных поляризациях значения емкости двойного слоя C почти совпадают со значениями емкости, измеренными при частоте 100 кГц (C_{100}). В области анодных потенциалов значения C заметно отличаются от C_{100} .

Проведенное ранее /19/ сопоставление п.н.з. в водных растворах и расплавленных солях показало, что в большинстве случаев расхождение в их значениях не превышает 100 мВ. Однако для золота они гораздо больше:

$$\varphi_{\epsilon=0}^{\text{Au}} - \varphi_{\epsilon=0}^{\text{Pb}} = +0,19 - (-0,56) = 0,75 \text{ в} ,$$

$$\varphi_{\text{min}}^{\text{Au}} - \varphi_{\text{min}}^{\text{Pb}} = -0,34 - (-0,55) = 0,21 \text{ в} .$$

В работе /20/ была проведена оценка п.н.з. золота на основании электрокапиллярных измерений на сплавах Tl-Au в расплаве LiCl-KCl при 450°C по уравнению

$$\Delta\varphi_{\epsilon=0} = (\varphi_{\epsilon=0}^{\text{Au}} - \varphi_{\epsilon=0}^{\text{Tl}}) \Theta_{\text{Au}} , \quad (4)$$

где Θ_{Au} - доля поверхностного слоя, занятая атомами Au, откуда для $\varphi_{\epsilon=0}^{\text{Au}}$ было получено значение -0,28 в, т.е. на 0,22 в положительнее п.н.з. свинца в этом электролите /19/.

Таким образом, имеется некоторое противоречие в результатах измерения п.н.з. золота в растворах и расплавленных солях. Разрешение этого противоречия, по-видимому, требует дополнительных экспериментальных исследований.

Л и т е р а т у р а

- I. G.Schmidt, N.Hackerman, J.Electrochem.Soc. 109, 243 (1962); 110, 440 (1963).
2. Б.С.Красиков, Ж.прикл.химии, 37, 2420 (1964).
3. R.S.Perkins, R.C.Livingston, T.N.Andersen, H.Eyring, J. Phys.Chem., 69, 3329 (1965).
4. D.Bode, T.Andersen, H.Eyring, J.Phys.Chem., 71, 792 (1967).
5. M.Petit, J.Clavilier, C.r.Acad.sci., C 265, 145 (1967).
6. T.R.Beck, J.Phys.Chem., 73, 466 (1969).
7. A.Hamelin, J.Lecoeur, Coll.Czech.Chem.Comm., 36, 714 (1971).
8. M.Brzostowska, Roczn.Chem., 46, 2345 (1972).
9. J.Clavilier, N.V.Huong, J.Electroanalyt.Chem. 41, 193 (1973).
10. Х.И.Нониски, С.М.Лазарова, Электрохимия, 9, 673 (1973).
11. N.Huong, M.Petit, J.Clavilier, C.r.Acad.Sci., C 278, 825 (1974).
12. S.Trasatti, J.Electroanalyt.Chem., 33, 351 (1971).
13. A.N.Frumkin, B.B.Damaskin, N.A.Grigorjev, I.A.Bagotska-

- ja, *Electrochim.Acta*, 19, 75 (1974).
14. J.Clavilier, N.V.Huong, C.r.Acad.sci., C269, 736 (1969).
15. В.М.Новаковский, Е.А.Укше, А.И.Левин, *Ж.физ.химии*, 29, 1847 (1955).
16. A.N.Frumkin, *Svensk Kem.Tidskr.*, 77, 300 (1965).
17. S.Trasatti, *Chim.Ind.(Milan)*, 53, 559 (1971).
18. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, Современная неорганическая химия, т.3, М., Изд-во "Мир", 1964.
19. Е.А.Укше, Н.Г.Букун, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III. Материалы симпозиума, Тарту, 1972, с. 264.
20. В.А.Кузнецов, Л.С.Загайнова, М.П.Клевцова, З.А.Шеврина, Научн.докл.выш.школы, Химия и хим.технология, № 2, 268 (1959).
-

ПОТЕНЦИАЛ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА И СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ГАЛЛИИ

В.А.Булавка, Н.Б.Григорьев, Ю.М.Лощкарев

Институт электрохимии АН СССР

Днепропетровский государственный университет

В работах /1, 2/ было показано, что при потенциалах, близких к точке нулевого заряда $\varphi_{\epsilon}=0$, строение двойного электрического слоя на Ga и Hg существенно различно. В частности, при $\varphi_{\epsilon}=0$ в растворе неактивного электролита емкость плотного слоя на галлии в четыре раза больше, чем на ртути. Наблюдаемые отличия были объяснены в /1, 2/ более сильной специфической адсорбцией молекул воды отрицательным концом диполя к поверхности металла по сравнению со ртутью. Позднее отличия от Hg в строении двойного электрического слоя при потенциалах, близких к $\varphi_{\epsilon}=0$, были обнаружены на другом металле третьей группы периодической системы — Tl /3/ и был сделан вывод о том, что по свойствам двойного электрического слоя индий занимает промежуточное положение меж-

ду Ga и Hg .

В связи с этим большой интерес представляет исследование строения двойного электрического слоя на Tl , металле , сходном по физико-химическим свойствам с In и Ga .

Данные по строению двойного электрического слоя на Tl немногочисленны /4, 5/, носят несистематический характер и, поэтому, не могут дать достаточной информации о строении границы раздела таллий/электролит. В литературе имеются данные по электрокапиллярным свойствам амальгам таллия различных концентраций /6, 7/. Дифференциальная емкость на амальгаме таллия была измерена в /8/. Потенциал нулевого заряда в 40% амальгаме таллия равен $-0,93$ в.

В настоящей работе строение двойного электрического слоя на таллии исследовалось методом измерения дифференциальной емкости. Измерения проводились на мосте переменного тока Р-568. Рабочим электродом служила таллиевая проволока (Tl-00) диаметром 2 мм и длиной 10 мм, запрессованная в тефлоновую оправу. Перед измерением электрод обезжиривался и затем электрохимически полировался в растворе $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ *, после чего многократно промывался бидистиллированной водой и выглаживался в измерительной ячейке при слабой катодной поляризации. Вспомогательным электродом служил платинированный платиновый цилиндр. Потенциал измерялся относительно насыщенного каломельного электрода.

Нами были измерены кривые дифференциальной емкости в растворе NaF различной концентрации. На C, φ -кривых начиная с 0,03 N раствора наблюдается минимум, углубляющийся по мере уменьшения концентрации электролита. Потенциал минимума ($-0,95$ в ± 10 мв) не зависит от концентрации NaF, что позволяет говорить о нем как о потенциале нулевого заряда. Полученное значение $\varphi_{\epsilon=0}$ совпадает с $\varphi_{\epsilon=0}$, полученным в работе /4/. Для дополнительного подтверждения правильности определения потенциала нулевого заряда нами были сопоставлены C, φ -кривые в 0,01 N растворах Na_2SO_4 и NaF . Известно, что минимум в растворах несимметричного 1:2 электролита в 0,01 N растворе сдвинут на 30-40 мв в отрицательную сторону относительно $\varphi_{\epsilon=0}$, что в действительности и имело место. Кроме

*) Полировочный раствор по своему составу практически не отличается от аналогичного раствора для полировки In . Были несколько изменены температура и плотность тока.

того, это указывает на отсутствие поверхностной активности аниона SO_4^{2-} на Tl.

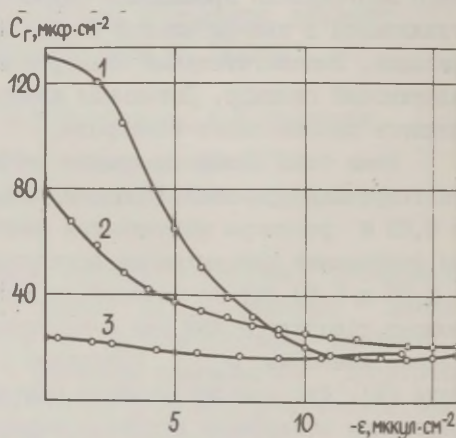
По методу, предложенному в /9/, из зависимости I/C от I/C_d , где C — измеряемая емкость при $\epsilon = 0$ и C_d — емкость диффузного слоя, рассчитанная на основании теории Гуи-Чапмена, был определен коэффициент шероховатости электрода, который оказался равным 1,20. Экспериментальные кривые пересчитаны с учетом данного значения коэффициента шероховатости.

На основании теории Гуи-Штерна были определены величины емкости плотного слоя для различных зарядов поверхности. Исходной кривой для расчета C_T была выбрана экспериментальная кривая в 0,1 N NaF. Величины емкости плотного слоя при потенциале нулевого заряда на ртути, индии, галлии Ж), а также полученные нами значения C_T на таллии сопоставлены в таблице I.

Таблица I

Металл	Hg	Tl	In	Ga
C_T , мкф/см ²	24,0	24,2	80,0	135

Рис. Зависимость емкости плотного слоя от заряда поверхности: 1 — Ga; 2 — In; 3 — Tl.



Ж) Вследствие неприменимости теории Гуи-Чапмена к диффузному слою в случае галлия, рассчитать C_T на галлии не представляется возможным, и потому в таблице I приведено значение емкости при $\varphi_{\epsilon=0}$ в 1N Na_2SO_4 , которое для такой концентрации электролита должно мало отличаться от C_T .

На рисунке приведены C_T, ϵ -кривые для указанных металлов. Из рисунка и таблицы I следует, что емкость плотного слоя при малых зарядах поверхности для исследованных металлов третьей группы уменьшается в ряду галлий > индий > таллий, что свидетельствует о значительном ослаблении специфического взаимодействия молекул воды с поверхностью металла в этом ряду. Адсорбционный скачок потенциала, вызываемый специфической адсорбцией молекул воды, в случае таллия, следовательно, является наименьшим.

Фрумкин [6] на основании сопоставления потенциалов нулевых зарядов ртути и концентрированной амальгамы таллия было указано на аналогию между разностью $\varphi_{\epsilon=0}$ этих металлов и взятому с обратным знаком Вольта-потенциалом, или контактной разностью потенциалов. Последняя, как известно, равна разности работ выхода электронов сопоставляемых металлов. В случае галлия и ртути это условие не выполняется, так как при потенциале нулевого заряда на галлии из-за сильной специфической адсорбции молекул воды отрицательным (кислородным) концом диполя к поверхности металла создается адсорбционный скачок потенциала. С другой стороны, совпадение емкости на ртути и галлии при достаточно больших отрицательных зарядах поверхности дает основания предположить, что в этих условиях изменение скачков потенциала при контакте данных металлов с раствором при постоянном заряде поверхности идентичны для галлия и ртути, а величина контактной разности потенциалов равна разности потенциалов при этих зарядах.

Таблица 2

Металл	$(\Delta \varphi_{\epsilon=0})_{\text{HgMe}}, \text{ в}$	$(\Delta \varphi_{\epsilon})_{\text{HgMe}}, \text{ в}$	$(\Delta \varphi)_{\text{HgMe}}$
Ga ж)	0,50	0,17-0,18	0,2
In ж)	0,46	0,34	0,42
Tl	0,51	0,51	0,48

ж) Данные для Ga и In взяты из [10].

Это положение хорошо подтверждается данными таблицы 2, в которой сопоставлены разности потенциалов нулевых зарядов $(\Delta \varphi_{\epsilon=0})_{\text{HgMe}}$ и разности потенциалов при достаточно отри-

пательных зарядах поверхности ($\Delta\varphi_{\epsilon}$)_{HgMe} при $\epsilon = -18$ мккул/см² с разностью работ выходов (ΔW)_{HgMe} для Ga, In и Tl. На таллии, как уже говорилось, специфическое взаимодействие молекул воды вблизи $\varphi_{\epsilon} = 0$ выражено слабее, чем на галлии, и потому $(\Delta\varphi_{\epsilon=0})_{\text{HgTl}} = (\Delta\varphi_{\epsilon})_{\text{HgTl}} \approx (\Delta W)_{\text{HgTl}}$.

Л и т е р а т у р а

1. A.Frumkin, N.Polianovskaya, N.Grigoryev, I.Bagotskaya, *Electrochim. Acta*, **10**, 793 (1965).
2. Н.Б.Григорьев, И.А.Багоцкая, *Электрохимия*, **2**, 1449 (1966).
3. Н.Б.Григорьев, И.А.Гедвилло, Н.Г.Бардина, *Электрохимия*, **8**, 409 (1972).
4. И.Г.Дагаева, Д.И.Лейкис, Э.С.Севастьянов, *Электрохимия*, **2**, 820 (1966).
5. Т.И.Борисова, Б.В.Эршлер, А.Н.Фрумкин, *Ж.физ.химии*, **22**, 925 (1948).
6. A.Frumkin, A.Gorodetskaja, *Z.physikal.Chem.*, **136**, 451 (1928).
7. Н.С.Поляновская, А.Н.Фрумкин, *Электрохимия*, **1**, 538 (1965).
8. Л.И.Богуславский, Б.Б.Дамаскин, *Ж.физ.химии*, **34**, 2099 (1960).
9. К.В.Рыбалка, Д.И.Лейкис, *Электрохимия*, **3**, 383 (1967).
10. A.Frumkin, B.Damaskin, I.Bagotskaya, N.Grigoryev, *Electrochim. Acta*, **19**, 75 (1974).

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ СОРЕБЦИЯ НА ЖЕЛЕЗНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В.Ф.Волошин, В.С.Скопенко, Л.С.Савин, Н.П.Писаржевская
Днепропетровский инженерно-строительный институт

Адсорбционные процессы на электродах являются одним из основных факторов прямого воздействия на электрохимические реакции, поэтому их изучение является одной из важнейших проблем современной теоретической и прикладной электрохимии.

Изучение влияния поверхностно-активных органических веществ на катодное выделение и коррозию металлов в растворах показало, что образование адсорбционных пленок во многих случаях приводит к резкому торможению электродных реакций. Действие органических веществ зависит от многих факторов: природы разряжающихся или окисляющихся ионов, состава электролита, условий электролиза, строения ингибитора.

Нами проведены систематические исследования, связанные с изучением влияния строения отдельных представителей гетероциклических органических соединений при адсорбции последних на железном и ртутном электродах. Сорбция рассматриваемых ингибиторов на границе металл/раствор исследовалась методом импедансных измерений с помощью моста переменного тока Р-568 в электролитах различного анионного состава в широком интервале температур.

Известно, что адсорбция анионов на электродах - широко распространенное явление, приводящее к резкому изменению структуры двойного электрического слоя, вследствие чего возникает вопрос об определении потенциала незаряженной поверхности железного электрода $\varphi_{\epsilon=0}$ в электролитах различного состава. Определение $\varphi_{\epsilon=0}$ производилось по минимуму дифференциальной емкости в растворах соляной, серной и фосфорной кислот. Полученные значения потенциалов (н.в.э.) представлены в таблице.

Таблица

Стандартные потенциалы в φ' -шкале Антропова и потенциалы незаряженной поверхности железа зонной плавки в кислых растворах.

HCl			H ₂ SO ₄			H ₃ PO ₄		
Конц., N	$\varphi_{\epsilon=0}$, В	$\varphi_{ст}$, В	Конц., N	$\varphi_{\epsilon=0}$, В	$\varphi_{ст}$, В	Конц., N	$\varphi_{\epsilon=0}$, В	$\varphi_{ст}$, В
0,01	-0,33		0,01	-0,35		0,05	-0,35	
1,0	-0,30		1,0	-0,33		1,0	-0,34	
2,0	-0,12	-0,13	2,0	-0,33	+0,10	2,0	-0,34	+0,08

Из таблицы следует, что с увеличением содержания Cl^- минимум емкости смещается к более положительным значениям

потенциала электрода, что связано, по-видимому, с хемосорбцией Cl^- на поверхности железа. Поэтому в концентрированных растворах HCl железо зонной плавки представляет собой электрод, состоящий из железа с включениями Cl^- . В пользу этого указывают также авторы работ /1, 2/. Такое поведение Cl^- приводит к смещению $\varphi_{\text{E}} = 0$ в положительную сторону, а поверхность железного электрода приобретает отрицательный заряд, что создает благоприятные условия для адсорбции катионоактивных органических веществ. Значения $\varphi_{\text{ст}}$, приведенные в таблице, дают возможность предсказать адсорбцию ионов, наиболее вероятную в данных условиях.

В качестве поверхностно-активных органических веществ нами были выбраны различные классы гетероциклических соединений /3/: бензопирол, бензотриазол, дибензопиридин и их производные, а также метиленовый голубой. Все эти соединения представляют собой органические основания, хорошо растворимые в кислотах. Наличие в ингибиторах функциональных групп, содержащих азот в sp^2 -гибридном состоянии — NH_2 , — $\text{N} - (\text{CH}_3)_2$ усиливает их адсорбцию на электродах (на Fe больше, чем на Hg). Последнее обусловлено строением металла: Fe и Hg — d -элементы, но железо, в противоположность ртути, обладает незавершенным d -подуровнем. Поэтому, органические ингибиторы образуют комплексные соединения с железом, выступающего в роли акцептора электронов, что приводит к появлению ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Центрами адсорбции выступают, в основном, участки молекулы с повышенной электронной плотностью [— $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, — NH_2].

Особое внимание среди гетероциклов уделялось изучению поведения метиленового голубого, влияние адсорбции которого на форму поляризационной характеристики было экспериментально и теоретически рассмотрено для случая обратимых процессов в работе /4/. Азот гетероатома метиленового голубого обладает достаточной основностью, благодаря чему молекула красителя в кислых растворах существует в виде иона лейкоформы, который подвергается восстановлению на катоде. Адсорбционная способность этого ингибитора увеличивается в ряду: $\text{SO}_4^{2-} \approx \text{PO}_4^{3-} < \text{Cl}^-$. Последнее можно объяснить следующим образом: железо — металл, хорошо адсорбирующий на своей поверхности водород. Даже при очень малых заполнениях по-

верхности металла водородом наблюдается резкое снижение адсорбируемости добавки. Кроме того, железный электрод обладает малым перенапряжением для выделения водорода, способствуя тем самым восстановлению метиленового голубого в форму, слабо адсорбируемую на поверхности электрода (переход из окисленной в восстановленную форму определялся по обесцвечиванию раствора). Это является причиной, почему в сульфатных и фосфатных электролитах наблюдается снижение защитных свойств красителя.

В солянокислом электролите основную роль играет заряд поверхности электрода, обеспечивающий высокую плотность посадки метиленового голубого на поверхности железного электрода и приводящий к образованию сорбционного монослоя, экранирующего поверхность металла и создающего энергетический барьер на пути перехода ионов.

Л и т е р а т у р а

1. В.В.Лосев, ДАН СССР, 88, 499 (1953).
2. Г.М.Флорианович, Л.А.Соколова, Я.М.Колотыркин, Электрохимия, 3, 1027 (1957).
3. В.Ф.Волошин, В.С.Белых, Л.Г.Клименко, Сб. "Вопросы химии и химической технологии", вып.34, Харьков, 1974, с. 61.
4. R.Brdicka, Z.Elektrochem., 48, 278, 686 (1942).

ПРИМЕНЕНИЕ ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ АДСОРБЦИИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ НА РТУТИ

А.В.Восекалнс, Б.Б.Дамаскин

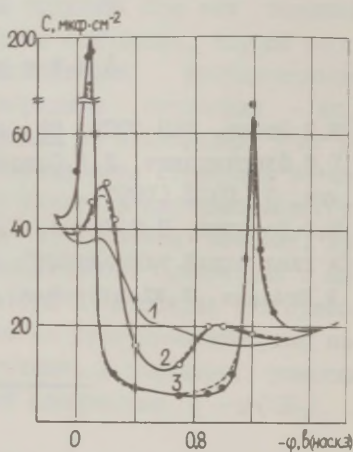
Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

Применение обобщенной модели поверхностного слоя /1, 2/ для описания адсорбции карбоновых кислот на ртути показало хорошее согласие опыта с теорией /3,4/. В настоящей работе

на основе данной модели представлена интерпретация процесса адсорбции на ртутном электроде более сложного класса органических соединений — сложных эфиров.

Методом измерения кривых дифференциальной емкости изучена адсорбция сложных эфиров уксусной кислоты (от метилацетата до амилацетата) и этиловых эфиров карбоновых кислот (от этилформиата до этилбутирата). Полученные C, φ -кривые сложных эфиров (сплошные линии на рисунке) имеют характерную особенность: с ростом концентрации эфира проявляется смещение потенциала минимума на C, φ -кривых в область более отрицательных φ . Кроме того, пики адсорбции-десорбции сложных эфиров более резко выражены, чем на подобных кривых карбоновых кислот. Выявленные особенности C, φ -кривых эфиров объяснены структурными изменениями молекул в зависимости от потенциала электрода.

Рис. Кривые дифференциальной емкости в $0,1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ (I) и с добавками этилацетата: 2 — $0,065$; 3 — $0,32 \text{ M}$. Пунктир и точки — расчет по теории обобщенной модели поверхностного слоя, соответственно, при $C' = 5,3 \text{ мкф/см}^2$ и с учетом линейной зависимости C' от потенциала электрода.



На основе обобщенной модели поверхностного слоя рассчитаны значения адсорбционных параметров сложных эфиров и представлены в таблице. В таблице a_0 — значение аттракционной постоянной при $\varphi = 0$; C' (мкф/см^2) — значение емкости двойного слоя при потенциале максимальной адсорбции и относительной адсорбции эфира $\theta = 1$; $dc'/d\varphi$ ($\text{мкф/см}^2 \cdot \text{в}$) — величина, характеризующая изменение C' от φ при потенциале максимальной адсорбции; φ_N (в) — предельный адсорбционный скачок потенциала при переходе от $\theta = 0$ к $\theta = 1$; Γ_M (моль/см^2) — предельное значение адсорбции; $A = RT\Gamma_M$ (мкдж/см^2); ν (\AA^2) — площадь, приходящаяся на молекулу адсорбата

Значения адсорбционных параметров сложных эфиров.

Эфир	a_0	C'	$dC'/d\varphi$	n	κ	φ_N	$\Gamma_M \cdot 10^{10}$	A	ϑ	B_0	$-\Delta \bar{G}_A^0$
CH_3COOCH_3	0,88	6,0	1,9	1,31	1,07	0,38	5,18	1,26	32,2	1,73	2,66
$HCOOC_2H_5$	1,14	6,0	1,0	1,30	1,13	0,32	5,79	1,41	28,7	1,46	2,56
$CH_3COOC_2H_5$	1,04	5,3	3,0	1,36	1,03	0,38	5,05	1,23	33,0	4,87	3,25
$CH_3COOC_3H_7$	1,38	4,9	2,8	1,32	1,03	0,38	4,77	1,16	34,9	16,4	3,96
$C_2H_5COOC_2H_5$	1,40	5,2	2,8	1,27	1,04	0,36	4,88	1,19	34,1	14,2	3,88
$CH_3COOC_4H_9$	1,53	4,4	2,2	1,30	1,08	0,40	4,64	1,13	35,8	57,2	4,68
$C_3H_7COOC_2H_5$	1,67	4,9	2,7	1,22	1,08	0,34	4,32	1,05	38,5	51,4	4,62
$CH_3COOC_5H_{11}$	1,64	4,0	2,0	1,31	1,16	0,38	3,78	0,92	44,0	283	5,62
$C_4H_9COOC_2H_5$	1,82	4,6	2,5	1,26	1,13	0,33	4,07	0,99	40,9	165	5,31

при $\Theta = 1$; B_0 (л/моль) – константа адсорбционного равновесия при $\Theta = 0,5$ и $\varphi = 0$; $-\Delta\bar{G}_A^0$ (ккал/моль) – свободная энергия адсорбции при $\Theta = 0$ и $\varphi = 0$.

По данным, приведенным в таблице, можно проследить влияние длины углеводородных радикалов на адсорбционные параметры эфиров. Установлено, что значительное увеличение значения a_0 в изученных гомологических рядах эфиров вызвано возникновением дополнительного ван-дер-ваальсовского взаимодействия как между различными молекулами эфиров, так и между составляющими молекулу сложного эфира кислотным и спиртовым углеводородными радикалами.

Теоретический расчет кривых зависимости C от φ по теории обобщенной модели при постоянном значении C' (пунктирные линии на рисунке) не передает полностью вышеупомянутые характерные особенности C, φ – кривых сложных эфиров. Введение в первом приближении линейной зависимости C' от φ (с наклоном $\gamma = dC'/d\varphi$) в обобщенную модель позволяет учесть процесс реориентации адсорбированных молекул с изменением потенциала. Расчет C, φ – кривых по обобщенной модели поверхностного слоя с учетом зависимости C' от φ (точки на рисунке) хорошо согласуется с опытными кривыми.

Выявлено, что при достаточно больших концентрациях сложного эфира возможно образование диффузного адсорбционного слоя, т.е. к монослою адсорбированных молекул на ртути пристраиваются и другие молекулы эфира. Таким образом, предложенная ранее [5, 6] теоретическая интерпретация адсорбции эфиров на ртути приводит к нереальным значениям адсорбционных параметров, так как предложенный метод расчета параметров применим лишь тогда, когда адсорбция органического вещества локализуется в пределах монослоя на поверхности электрода. С другой стороны, адсорбционные параметры, вытекающие из обобщенной модели поверхностного слоя, отражают физические свойства монослоя адсорбированных молекул сложных эфиров и, следовательно, позволяют в хорошем приближении количественно интерпретировать адсорбционный процесс эфиров на границе раздела раствор/ртуть.

Л и т е р а т у р а

1. Б.Б.Дамаскин, Электрохимия, 6, II35 (1970).
2. Б.Б.Дамаскин, А.В.Чижов, Электрохимия, 6, I7II (1970).

3. А.В.Чижов, Б.Б.Дамаскин, Сб."Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии", М., Изд-во "Наука", 1972, с. 55.
4. А.В.Чижов, С.Д.Пирожков, Б.Б.Дамаскин, Сб." Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии", М., Изд-во "Наука", 1972, с. 59.
5. Б.Б.Дамаскин, А.В.Восекалнс, Электрохимия, II, 248(1975).
6. А.В.Восекалнс, Б.Б.Дамаскин, Электрохимия, II, 253(1975).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ ИОНОВ НА ВИСМУТЕ ПРИ ПЕРЕЗАРЯДКЕ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА

М.Г.Вяэртныу, С.К.Инно, М.А.Сальве, У.В.Пальм
Тартуский государственный университет

При изучении на висмуте и ртути адсорбции ионов, не приводящих к перезарядке поверхности электрода (Cs^+ , Rb^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+), из смесей с постоянной ионной силой в различных растворителях /1-6/ было найдено, что заряд специфически адсорбированных ионов ϵ_1 не зависит от ионной силы с при данном заряде поверхности $\epsilon = \text{const}$. Было показано, что, в полном согласии с развитыми в работах /1,2, 6/ представлениями, в этом случае экспериментальные данные хорошо могут быть описаны изотермой

$$\ln(z \epsilon_1 / m c) + z F \psi_0 / RT = \ln \beta + 2 B z \epsilon_1, \quad (I)$$

где m - доля поверхностно-активной добавки в смеси; z - валентность иона; ψ_0 - потенциал внешней плоскости Гельмгольца; β - константа адсорбционного равновесия; B - второй вириальный коэффициент. Параметры β и B оказались независимыми от ионной силы смеси /1-5/.

В работе /1/ было найдено, что изотерма (I), ψ_0 - потенциал в которой рассчитан при данной c по теории диффузного слоя /7/, приводит в области перезарядки поверхности ($\epsilon + z \epsilon_1$) ~ 0 к аномальным эффектам (B становится отрицательным и т.д.). Для более подробного изучения этих яв-

лений в настоящей работе было предпринято исследование адсорбции анионов Cl^- из смесей с постоянной ионной силой в этаноле ($c = 0,01 ; 0,1 ; 0,5$) и аниона Br^- из водной среды ($c = 0,01 ; 0,1 ; 0,5$) на висмутовом электроде. В обеих системах область перезарядки оказывается легко доступной экспериментальному исследованию. Методика измерений и обработка экспериментальных данных описаны в /1/.

На рис.1 приведены кривые зависимости ϵ_1 от m для адсорбции Cl^- из этанола при различных зарядах и ионных силах. Из рисунка видно, что, в отличие от слабо адсорбирующихся ионов /I-6/, ϵ_1, m -кривые при $\epsilon = \text{const}$ заметно зависят от ионной силы раствора. Эта зависимость выражена особенно сильно на перезаряженной поверхности висмута ($|\epsilon_1| > |\epsilon|$), однако в условиях недозарядки ($|\epsilon_1| < |\epsilon|$) она существенно уменьшается. Качественно такие же данные были получены и в водных растворах системы $m \text{ M KBr} + (I-m) \text{ M KCl}$.

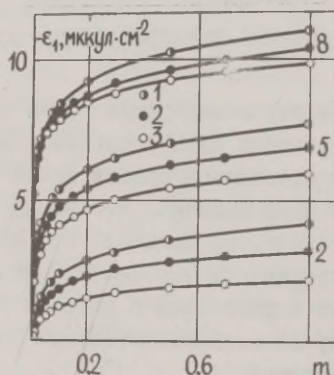


Рис.1.

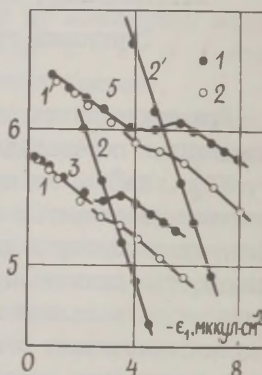


Рис.2.

Рис.1. Зависимость ϵ_1 от m при адсорбции Cl^- из смеси $m \text{ M LiCl} + (I-m) \text{ M LiClO}_4$ при концентрациях $c : I - 0,5 ; 2 - 0,1 ; 3 - 0,01 \text{ M}$ (заряд в мккул/см² указан цифрами у кривых).

Рис.2. Сопоставление величин $\ln(z\epsilon_1/mc) + zF\phi_0/RT (I; I')$ и $\ln(z\epsilon_1/mc) (2; 2')$ со значениями ϵ_1 при различных концентрациях: $I - 0,1 ; 2 - 0,5 \text{ M}$ (заряд в мккул/см² указан цифрами у кривых).

На рис.2 экспериментальные значения ϵ_1 для адсорбции Br^- из водной среды сопоставлены с изотермой (I), а также с обычной вириальной изотермой

$$\ln(z \epsilon_1 / mc) = \ln \beta_v + 2 z B_v \epsilon_1 \quad (2)$$

При выполнении условий применимости уравнений (I) и (2) в обоих случаях в приведенных на рис.2 координатах должны получиться прямые линии с наклоном $2B$ ($2B_v$). Если в случае изотермы (2) действительно получаются прямые линии, то ее видоизменение (I) приводит к весьма сложным кривым. Характерным является то, что в области перезарядки $|\epsilon + z \epsilon_1| \sim 0$ изотерма (I) дает на рис.2 резкие скачки (наклон становится даже отрицательным), амплитуда которых увеличивается по мере снижения ионной силы раствора. При $|z \epsilon_1| \gg |\epsilon|$ и $|z \epsilon_1| \ll |\epsilon|$, т.е. при сильной перезарядке и сильной недозарядке поверхности электрода соответствующие кривые имеют тенденцию выпрямляться в прямую линию. При этом на недозаряженной поверхности параметры прямолинейного участка почти не зависят от c , на перезаряженной поверхности имеет место заметная зависимость от c . Аналогичные результаты получаются также при сопоставлении значений ϵ_1 для адсорбции Cl^- в этаноле с изотермами (I) и (2). В спиртовой среде описанные отклонения в области $|\epsilon + z \epsilon_1| \sim 0$ выражены еще сильнее, чем в водных растворах на рис.2.

На основе полученных результатов можно заключить, что изотерма (I), включающая в качестве концентрационной переменной концентрацию ионов на внешней плоскости Гельмгольца, приводит к физически обоснованным выводам при описании специфической адсорбции на недозаряженной поверхности электрода. Этот вывод находится в полном согласии с данными более ранних работ, посвященных изучению специфической адсорбции слабо адсорбирующихся ионов $|\epsilon_1| < |\epsilon|$ как на висмуте /1, 4-6/, так и на ртути /2, 3/. С другой стороны, изотерма (I) формально может быть применена и для описания специфической адсорбции в условиях сильной перезарядки поверхности. Этим объясняются результаты работ, посвященных изучению адсорбции сильно адсорбирующихся ионов /6/.

Существенные искажения в случае изотермы (I) на рис.2 в области перезарядки, найденные нами ранее также при изучении адсорбции Sv^+ на висмуте из метанола (приводит к перезарядке) /1/, и отсутствие таких явлений в случае изотер-

мы (2) указывает на то, что при $|e| \leq |ze_1|$ нарушаются условия применимости теории диффузного слоя для расчета ψ_0 -потенциала на основе экспериментальных значений ϵ_1 . На основе полученного нами материала нетрудно показать, что эффекты на рис.2 не могут быть обусловлены нарушением основ метода смешанного электролита в глубине раствора (непостоянство ионной силы при варьировании m смеси из-за ионной ассоциации, изменения активности и т.д.). Поэтому можно считать, что основной причиной упомянутых аномалий являются процессы ионной ассоциации специфически адсорбированных анионов с катионами в двойном слое при $|e| \leq |ze_1|$. Образование ионных пар в двойном электрическом слое сопровождается существенным изменением распределения скачка потенциала в плотном слое и, следовательно, изменением потенциала внешней плоскости Гельмгольца. При наличии ионной ассоциации в плотном слое расчет ψ_0 -потенциала по формулам теории диффузного слоя на основе экспериментальных значений ϵ_1 приводит к неправильным результатам и к искажению зависимости левой части изотермы (I) от ϵ_1 .

Детальный количественный анализ показывает, что описание специфической адсорбции в условиях перезарядки поверхности изотермой (I) возможно, если использовать истинные значения поверхностной концентрации специфически адсорбированных ионов. Соответствующие истинные параметры изотермы (I) $\ln \beta$ и B могут быть найдены по формулам, выведенным в работах /1,6/. Дополнительным критерием обоснованности проведенных расчетов служили данные, полученные нами при изучении адсорбции Cl^- и Br^- из растворов бинарного электролита ($m=1$) в соответствующих растворителях. На проблемах выбора изотермы при адсорбции ионов, приводящих к перезарядке поверхности, мы остановимся более подробно в отдельной статье.

Л и т е р а т у р а

1. В. Damaskin, U. Palm, E. Petyärv, M. Salve, J. Electroanal. Chem., 47, 127 (1973); 51, 179 (1974).
2. Б.Б. Дамаскин, Р.В. Иванова, Электрохимия, 9, 1569 (1973).
3. Р.В. Иванова, Электрохимия, 9, 1565 (1973).
4. М. Вяртнуу, Э. Петъярв, У. Пальм, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 60 (1974).
5. М.Г. Вяртнуу, Э.К. Петъярв, У.В. Пальм, Электрохимия, II, 483 (1975).
6. У.В. Пальм, Э.К. Петъярв, М.А. Сальве, Электрохимия, IO, 452 (1974).
7. D.C. Grahame, Chem. Rev., 41, 441 (1947).

О ХАРАКТЕРЕ КАТОДНОГО ПРОЦЕССА ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ ИНДИЯ В СУЛЬФАТНО-ГАЛОИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В.М.Гершов

Институт неорганической химии АН Латв.ССР

Исследование процесса разряда ионов индия и зависимости его от природы подложки представляет интерес в связи с развитием работ по контактно-химическому нанесению индиевых покрытий /1/.

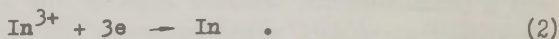
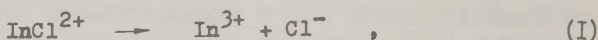
С этой целью методами хронопотенциометрии при гальваностатическом включении тока, импедансных измерений, рН-метрии при электродного слоя и микрофотосъемки поверхности катода в фиксированные моменты времени при записи потенциальных кривых изучались закономерности при катодном восстановлении ионов индия в сульфатно-галогидных электролитах. В качестве материала электрода использовалось железо (наносилось электролитически на платиновую основу). Опыты проводились в растворах, содержащих 20 г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ и одну из следующих добавок (0,25 N): K_2SO_4 , KCl , KBr , KI при $\text{pH} = 1; 1,5; 2$ и температуре 20°C . В случае сульфатно-йодистого электролита опыты проводились только при $\text{pH} = 2$, так как при дальнейшем закислении раствора происходит быстрое окисление йодистого калия кислородом воздуха.

Было установлено сильное влияние природы анионов фона и рН электролита на характер катодного процесса, которое очень отчетливо проявляется в величине $i\tau^{0,5}$, где i - плотность тока, τ - переходное время процесса. Так, в сульфатном электролите эта величина равна примерно $28 \text{ ма} \cdot \text{сек}^{0,5} / \text{см}^2$. В более кислых растворах из-за интенсивного выделения водорода переходный участок на поляризационных кривых не выявляется. Расчет коэффициента диффузии ионов In^{3+} по уравнению Санда для рассматриваемого случая дает заниженные результаты, по-видимому, вследствие образования на поверхности электрода пленки гидроокисных соединений, тормозящих процесс. Действительно, измерение рН при электродного слоя (pH_g) в сульфатном электролите ($\text{pH} = 2$) показало, что уже при $i = 5 \text{ ма} / \text{см}^2$ $\text{pH}_g = 3,0$, т.е. практически достигает рН гид-

ратообразования. Дальнейшее увеличение плотности тока (до 20 ма/см^2) почти не оказывает влияния на величину pH_s .

Можно предположить, что в основе этого явления лежат два параллельно протекающих процесса, приводящих к защелачиванию прикатодного слоя: электролитическое выделение водорода и окисление одновалентного индия ионами водорода.

В сульфатно-хлоридном электролите характер катодного процесса резко меняется: потенциограммы (рис.1) имеют две волны, что свидетельствует об участии в электродном процессе двух различных по своей природе соединений. При этом функция $i\tau_1^{0,5} = f(i)$ носит убывающий характер, что является следствием протекания предшествующей химической реакции. Такой реакцией может быть распад галогенного комплекса с образованием гидратированного иона индия, разряжающегося далее на катоде:



Появление на поляризационной кривой второй площадки с переходным временем τ_2 связано, по-видимому, с разрядом ионов InCl_2^{-} . Наблюдающееся при этом возрастание функции $i(\tau_2 + \tau_1)^{0,5} - \tau_1^{0,5} = f(i)$ указывает на увеличение кажущейся концентрации InCl_2^{-} . Данное явление можно объяснить тем, что освобождающиеся в процессе разряда хлорид-ионы комплексуют далее ионы InCl^{2-} .

Предполагаемый механизм электродного процесса косвенно подтверждается также микрофотосъемкой катода в фиксированные моменты времени при снятии потенциальной кривой: пузырьки водорода появляются только при достижении τ_2 .

На поляризационных кривых, полученных в сульфатно-бромидном электролите (рис.2), имеется всего одна площадка. По-видимому, в данном случае рассмотренные выше реакции протекают при близких потенциалах, в результате чего две площадки сливаются в одну. В пользу данного предположения свидетельствуют особенности комплексообразования в галогидных растворах индия, характеризуемые, в частности, отношениями констант нестойкости. Так, отношение $K_1/K_2 = 0,35$, где K_1 и K_2 - соответственно константы нестойкости InCl_2^{-} ($5,9 \cdot 10^{-3}$) и InBr_2^{-} ($1,7 \cdot 10^{-2}$). Это указывает на то, что для разряда ионов InBr_2^{-} требуется меньшая энергия активации. С другой стороны, при одной и той же плотности тока $\tau_1 + \tau_2$ в случае сульфат-

но-хлоридного электролита больше τ , установленного для сульфатно-бромидного раствора. Данную закономерность можно объяснить высокой пассивностью железа в присутствии KBr , о чем свидетельствует значительная начальная поляризация катода и появление на кривых потенциальных горбов, исчезающих только через 2–5 сек после включения тока.

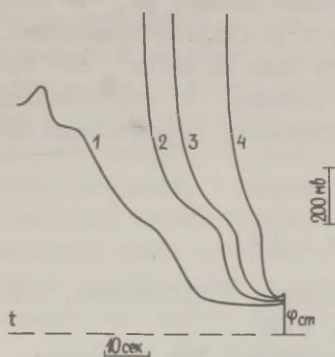


Рис.1.

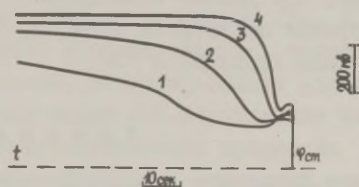


Рис.2.

Рис.1. Хронопотенциограммы, полученные в сульфатно-хлоридном электролите ($\text{pH}=2$). Плотности тока (ма/см^2): 1 – 8; 2 – 10; 3 – 12; 4 – 15.

Рис.2. Хронопотенциограммы, полученные в сульфатно-бромидном электролите ($\text{pH}=2$). Плотности тока (ма/см^2): 1 – 4; 2 – 6; 3 – 8; 4 – 10.

На поляризационных кривых, снятых в сульфатно-бромидном электролите также зафиксирована только одна площадка. Однако величина $i\tau^{0,5}$ в этом случае значительно превышает соответствующие значения, полученные в сульфатно-бромидном растворе. Увеличение скорости восстановления ионов индия в присутствии галогенов можно объяснить адсорбцией их на поверхности катода с последующим образованием активированного комплекса типа $\text{Me}^{+n} - \text{X} - \text{Me}(e)$, где X – галогидный ион [2].

О высокой адсорбируемости галогенов на индии свидетельствуют величины п.н.з., измеренные в I растворах ($\text{pH}=2,5$) соответственно K_2SO_4 (–0,79 в), KCl (–0,94 в), KBr (–1,01 в), KI (–1,12 в).

В этой же последовательности возрастает соответствующая п.н.э. емкость двойного слоя. При переходе от сульфатного к йодидному электролиту она увеличивается более, чем в 1,5 раза.

Введение в электролит галоидов снижает отрицательное влияние на электродный процесс поверхностных гидроокисных пленок индия, так как, согласно опытным данным, pH_s в этом случае может значительно превосходить pH гидратообразования, достигая значений 5–7 при плотности тока 20 ма/см². Не исключено, что данная закономерность связана с образованием растворимых полимерных индатов, возможность существования которых была показана в /3/.

Л и т е р а т у р а

1. В.М.Гершов, В.К.Рябченков, Э.Г.Буйвид, В.Н.Ткаченко, В.И.Карпов, Авт.свид. СССР № 178256, 1966.
2. М.А.Лошкарев, А.А.Крюкова, Ю.М.Лошкарев, Г.Ф. Дьяченко, Труды 14 совещания Международного Комитета по электрохимической термодинамике и кинетике.М., Изд-во "Мир", 1965, с. 380.
3. Б.И.Иванов-Эмин, Л.А.Нисельсон, Ю.А.Грекса, Ж.неорг.химии, 5, 1996 (1960).

ДЕЗИНТЕГРАЦИЯ КАТОДОВ – ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ГЕНЕРАЦИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

В.П.Гладышев

Казахский государственный университет им.С.М.Кирова

При эксплуатации катодов с высоким перенапряжением выделения водорода (свинец, олово, ртуть) иногда наблюдается явление катодного распыления металлов – дезинтеграция катодов /1-3/. М.Т.Козловским было высказано предположение, согласно которому процесс катодного диспергирования металлов при электролизе связан с восстановлением металлов до анионов,

вступающих затем во взаимодействие с электролитом /2/.

В настоящем сообщении кратко изложены результаты наших исследований, позволивших развить представление о роли отрицательных ионов в процессах дезинтеграции твердых и жидких катодов.

Существование отрицательных ионов металлов вытекает из общих закономерностей периодической системы элементов. Наличие недостроенных до октета внешних электронных оболочек или неспаренных валентных электронов у атомов р-элементов обуславливает возможность присоединения к ним электронов и образование отрицательных ионов – металлид-анионов /4/. В апротонных полярных органических и неорганических растворителях, например, в жидком аммиаке, металлид-анионы являются устойчивой формой отрицательных ионов /5/. Образование отрицательных ионов металлов в электрохимических процессах в водных растворах может быть предсказано на основании термодинамических данных при помощи диаграмм pH – потенциал /6/.

В работе /3/ показано, что процессы дезинтеграции катодов обусловлены образованием отрицательных ионов при потенциалах, более отрицательных, чем потенциалы термодинамической устойчивости элементов, величины которых определяются уравнением

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \text{pH} - \frac{RT}{nF} \ln P_{\text{MeH}_n} = E_0 - \frac{RT}{F} \text{pH} - \frac{RT}{nF} \ln [\text{Me}^{n-}].$$

В зависимости от природы элемента и реальных условий, в которых осуществляется поляризация катода (природа растворителя, pH, температура) конечным продуктом процесса дезинтеграции может быть металлид-анион, гидрид или тонкодисперсный порошок элемента. Металлид-анионы являются конечными продуктами, когда $\text{pH} > \text{pK}_{\text{MeH}_n}$, т.е. в сильно щелочных растворах. Примером этого случая дезинтеграции является образование Te^{2-} и Se^{2-} , а также полителлуридов и полиселенидов. В кислой среде при $\text{pH} < \text{pK}_{\text{MeH}_n}$ конечным продуктом дезинтеграции катодов являются гидриды. Образование гидридов происходит при катодной поляризации теллура, мышьяка, сурьмы, висмута, германия, олова в кислых средах. Если потенциал системы Me^{n-}/Me отрицательнее потенциала термодинамической устойчивости воды при данном pH, отрицательные ионы взаимодействуют с водой по химическому механизму с образованием гидридов или водорода и аморфных порошков элемента

(свинец, олово, висмут, таллий). Возможно также образование устойчивых в щелочных растворах полимерных металлид-анионов, например, поливисмутидов или полиантимонидов.

Параллельно с образованием отрицательных ионов металлов при высоких катодных потенциалах, в соответствии с принципом взаимной независимости электродных реакций, происходит выделение водорода и разряд ионов щелочных (щелочноземельных) металлов с образованием интерметаллидов с металлом катода — катодное внедрение.

Нами установлено, что при высоких катодных потенциалах в водных растворах наблюдается распыление амальгам таллия, германия, олова, свинца, мышьяка, сурьмы и висмута. Распыление амальгам в растворах электролитов происходит: 1) при катодной поляризации амальгамного электрода до потенциалов, превышающих потенциал термодинамической устойчивости металла, растворенного в ртути, и 2) при смешении амальгам металлов, способных к распылению, с амальгамами электроотрицательных металлов, потенциал которых отрицательнее потенциала термодинамической устойчивости распыляемого металла.

В первом случае распыление металла происходит постепенно только во время поляризации электрода. Во втором случае — при смешении амальгам двух металлов распыление происходит в очень короткий промежуток времени: в момент контакта амальгам и может быть уподоблено взрывному процессу, сопровождающемуся образованием облака густого дыма.

Первой стадией распыления металлов из амальгам является реакция образования отрицательных ионов металлов $Me(Hg) + ne \rightarrow Me^{n-}$. В отличие от твердых электродов, при распылении амальгам перенос электронов осуществляется не на группу атомов, а на отдельные атомы, которые превращаются в анионы, эмитирующие в объем электролита с поверхности амальгамного электрода.

При катодном распылении жидких гомогенных амальгам поверхность электрода сохраняется постоянной и эквипотенциальной. Это позволяет применить уравнения электрохимической кинетики для описания процессов образования отрицательных ионов — электрохимической эмиссии при катодной поляризации амальгам.

При распылении металлов, в случае смешения двух амальгам на поверхности раздела амальгама — раствор протекают со-

пряженные процессы: анодный – ионизация электроотрицательного металла и катодный – образование отрицательных ионов. Скорость процесса распыления металлов из амальгамы определяется точкой пересечения соответствующих катодной и анодной поляризационных кривых.

Изложенное выше позволяет сделать некоторые практические выводы. При эксплуатации катодов из р-элементов с целью исключения их дезинтеграции необходимо работать в области потенциалов термодинамической устойчивости элемента. Рассмотренные закономерности могут быть распространены на процессы катодной поляризации сплавов на основе галлия – галлам и других многокомпонентных сплавов (сплав Вуда).

Электрохимическая генерация отрицательных ионов может найти применение при синтезе элементоорганических соединений по реакциям



где Γ – галоген.

Обнаруженное нами образование отрицательных ионов позволяет по новому интерпретировать результаты исследований кинетики выделения водорода на р-элементах. Величины перенапряжения водорода на Pb, Sn, Sb, Bi являются реальными лишь в области потенциалов термодинамической устойчивости этих элементов. Излом на тафелевских кривых в области высоких катодных потенциалов свидетельствует о начале восстановления элемента катода с образованием отрицательных ионов. Выделение части водорода при потенциалах, отрицательнее указанного излома на вольтамперных кривых, происходит по химическому механизму за счет взаимодействия отрицательных ионов металлов с водой в объеме электролита.

Л и т е р а т у р а

1. Я.М.Колотыркин, Г.М.Флорианович, Сб. "Итоги науки", Электрохимия, т.7, М., 1971, с.5.
2. М.Т.Козловский, Избранные труды, т.2, Алма-Ата, Изд-во "Наука", 1974.
3. В.П.Гладышев, Вестник АН КазССР, № 3, 24 (1974); Ж.прикл. химии, 48, № 3, 522 (1975).
4. В.П.Гладышев, Сб. "Электрохимические и физико-химические свойства амальгамных систем", Алма-Ата, Изд-во "Наука", 1973, с. 74.
5. G.W.Watt, Chem.Rev., 46, 289 (1950).
6. M.Pourbaix, Atlas d'equilibres electrochim., Paris, 1963.

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ АДСОРБЦИИ ИОНОВ ЙОДА НА ВИСМУТЕ С ПОМОЩЬЮ НОВОЙ РАДИОХИМИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ

В.В.Городецкий , А.П.Букин, Е.Г.Шаповалова

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова

Разработана новая радиохимическая методика, позволяющая не только измерять адсорбцию соответствующих частиц в широком интервале изменения их концентрации в растворе, но и дающая возможность изучить кинетику адсорбции, десорбции, а также обмена адсорбированных на электроде меченых частиц с одноименными стабильными частицами в объеме раствора.

Методика основана на быстрой (в течение ~ 5 сек) промывке и замене без прерывания поляризации меченого раствора, из которого проводилась предварительная адсорбция соответствующих частиц, на нерадиоактивный и последующей непрерывной и одновременной регистрацией нарастания радиоактивности в растворе (I') и уменьшения радиоактивности на электроде (I'') в условиях интенсивной циркуляции раствора относительно электрода [§]). Состав и концентрация нерадиоактивного раствора выбирались в зависимости от задачи конкретного опыта. Например, при изучении изотопного обмена этот раствор имел ту же концентрацию адсорбата, что и исходный радиоактивный раствор. Величина адсорбции рассчитывалась из активности, оставшейся на электроде после промывки. Эта активность измерялась или непосредственно на электроде, или в растворе после полной десорбции в него всех меченых частиц с электрода. Из кривых изменения активности в растворе и на электроде во времени можно получить при этом информацию о кинетике адсорбционного процесса.

При низких концентрациях адсорбата методика позволяет проводить адсорбционные измерения по убыли радиоактивности в растворе и прибыли ее на электроде (не прибегая к промывке).

С помощью этой методики изучена адсорбция ионов I^- на электроосажденном висмуте на фоне 1 M HClO_4 в диапазоне кон-

[§]) Промывка давала снижение уровня радиоактивности раствора на 4 + 5 порядков и последующее нарастание активности раствора регистрировалось на низком фоне.

центраций NaI $c = 2 \cdot 10^{-9} - 3 \cdot 10^{-4}$ М. Измерения проводились в атмосфере аргона с использованием радиоизотопа I^{131} .

Была снята изотерма адсорбции ионов I^- при $\varphi = 0,180$ в (н.в.э.) (рис.1). В интервале концентраций NaI $5 \cdot 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-5}$ М получена линейная зависимость между величиной адсорбции Γ и логарифмом объемной концентрации NaI , что указывает, по-видимому, на равномерно неоднородный характер поверхности висмутового электрода.

Изучена кинетика адсорбции, десорбции и обмена адсорбированных на электроде ионов I^- .

Сняты кривые изотопного обмена между адсорбированными на электроде мечеными ионами I^{*-} и одноименными нерадиоактивными ионами в объеме раствора при $\varphi = 0,180$ в в широком интервале концентраций NaI $5 \cdot 10^{-8} - 3 \cdot 10^{-4}$ М. Из начальных участков этих I^-, t -кривых посчитаны скорости изотопного обмена. Показано, что при увеличении концентрации NaI от $5 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ М посчитанная таким образом скорость изотопного обмена возрастает приблизительно в 100 раз и при дальнейшем увеличении c вплоть до $3 \cdot 10^{-4}$ М мало изменяется.

При низких концентрациях NaI , например $5 \cdot 10^{-7}$, скорость изотопного обмена существенно зависит от интенсивности перемешивания раствора, изменяясь обратно-пропорционально толщине диффузионного слоя δ . При этом она приблизительно на порядок ниже соответствующей расчетной величины скорости диффузии I^- к полной поверхности электрода. Эти результаты указывают, по-видимому, на то, что процесс изотопного обмена протекает на неоднородной поверхности и лимитируется диффузией стабильных ионов I^- к определенным активным центрам на поверхности электрода. Этот вывод подтвержден путем прямого измерения скорости перехода радиоактивности из раствора на электрод при адсорбции ионов I^- на первоначально свободную от них поверхность электрода при той же концентрации NaI , φ и режиме перемешивания раствора. Полученные величины практически совпадали с измеренными в соответствующих условиях скоростями изотопного обмена.

Показано, что с ростом концентрации NaI вклад диффузионной стадии в скорость изотопного обмена уменьшается.

При концентрации NaI $3 \cdot 10^{-4}$ М скорость изотопного обмена не зависит больше от интенсивности перемешивания и сня-

тые в одном и том же опыте при двух различных режимах перемешивания I' , t -кривые полностью совпадают между собой. Если изобразить при этом величину адсорбции меченых ионов I^- (I^*) как функцию $\lg t$ (рис.2), то эта зависимость выражается прямой линией. Описанные результаты указывают на то, что диффузия стабильных ионов I^- не оказывает в данном случае никакого влияния на скорость изотопного обмена, которая лимитируется собственно стадией обменной десорбции, протекающей на равномерно неоднородной поверхности.

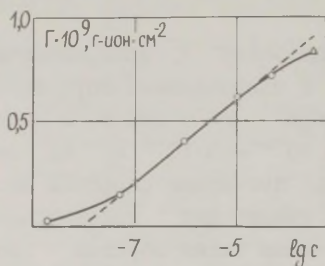


Рис.1.

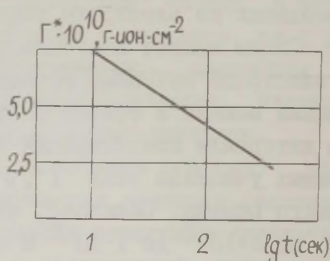


Рис.2.

Рис.1. Изотерма адсорбции ионов I^- при $\varphi = 0,180$ в.

Рис.2. Изменение величины адсорбции меченых ионов I^- (I^*) от логарифма времени обмена в растворе $3 \cdot 10^{-4}$ М NaI.

Вывод о том, что скорость изотопного обмена в $3 \cdot 10^{-4}$ М NaI лимитируется скоростью собственно стадии обменной десорбции, подтвержден на основании установленного ускорения скорости десорбции меченых ионов I^- при смещении потенциала в отрицательную сторону.

Таким образом, сочетание равновесных и кинетических адсорбционных измерений позволило надежно установить равномерный неоднородный характер поверхности висмутового электрода.

Имеется возможность сочетать указанные выше адсорбционные измерения с изучением кинетики собственно электрохимического процесса, например, разряда-ионизации металла.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДОВ С ОКИСНОЙ ПЛЕНКОЙ И АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА

А.Я.Гохштейн

Институт электрохимии АН СССР

1. Осциллограммы "эстанс $|\partial\gamma/\partial q|$ - потенциал φ " /I/ для полированных электродов с окисленной поверхностью показаны на рис.1 и 2, γ - поверхностное натяжение твердого электрода, q - плотность заряда. Их характерные участки: 1) область адсорбции водорода (m_0 , w , ti , Nb обозначена символом Н); 2) область окисной пленки с собственным дипольным моментом (w , обозначена w_0); 3) область пленки без собственного момента (ti , ta , Zr обозначена 0); 4) область нагрева пленки током утечки (Re , Cr , V обозначена TF); 5) область электрорастворения активированного металла (Re , обозначена TD). Потенциалы даны в шкале н.в.э.

2. Адсорбция водорода на w , ti , Nb , ta и Sb была обнаружена Вермиллиа /2/ по резкому возрастанию емкости электрода при сдвиге потенциала в катодную сторону. На основе этих данных были развиты представления, согласно которым водород находится в окисной пленке в виде пространственного протонного заряда /2/.

Вопрос о состоянии водорода в пленке может быть выяснен методом эстанса. Если это пространственный заряд, то между протонами должно существовать отталкивательное взаимодействие. При сдвиге потенциала в отрицательную сторону пространственный заряд увеличивается и, соответственно, увеличивается приращение поверхностного давления, вызванное введением в пленку одного и того же количества протонов. Это значит, что на участке адсорбции водорода эстанс должен сильно возрастать при изменении потенциала в отрицательную сторону (наклон кривой эстанс-потенциал должен составить -1).

Опыт обнаруживает противоположную картину: на участке адсорбции водорода эстанс практически не зависит от потенциала (w), либо меняется ступенчато с четкими горизонтальными участками между ступенями (m_0 , ti , по две ступени). Фаза переменного поверхностного натяжения относительно фазы

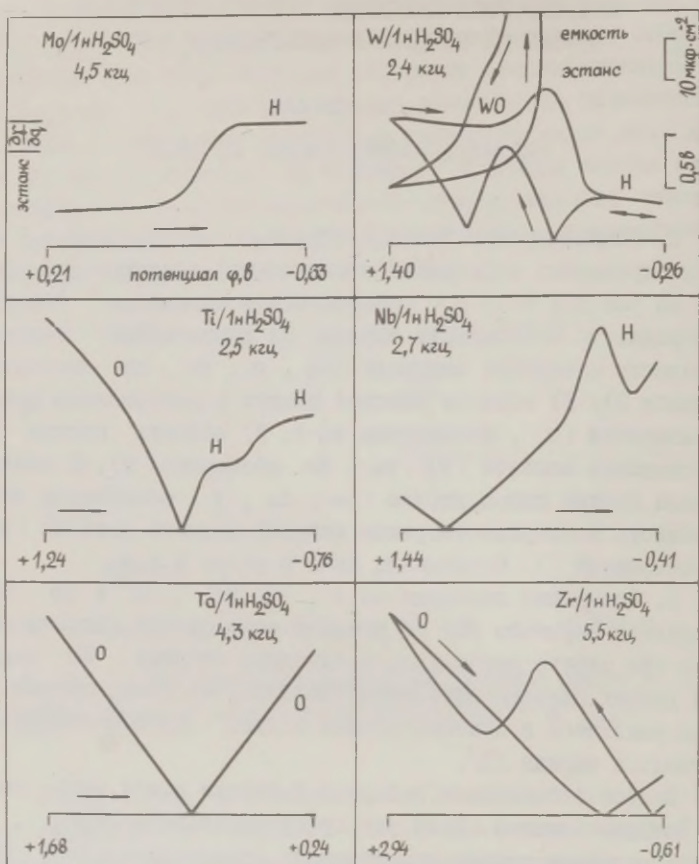


Рис. I.

заданного переменного тока одинакова с точностью 1% в области адсорбции водорода и за ее пределами. Это показывает, что тепло, выделяющееся при адсорбции водорода на электроде, пренебрежимо мало и что в водородной области потенциалов эстанс на W, Mo, Ti и Nb обусловлен практически только вкладом адсорбированного водорода в поверхностное натяжение. Независимо от толщины пленки (от десятков до сотен Å) этот вклад на вольфраме при $\varphi = +0,1$ в составляет $-0,6 \cdot 10^{-12}$ дин/см при вхождении в пленку 1 атома водорода на 1 см² поверхности элект-

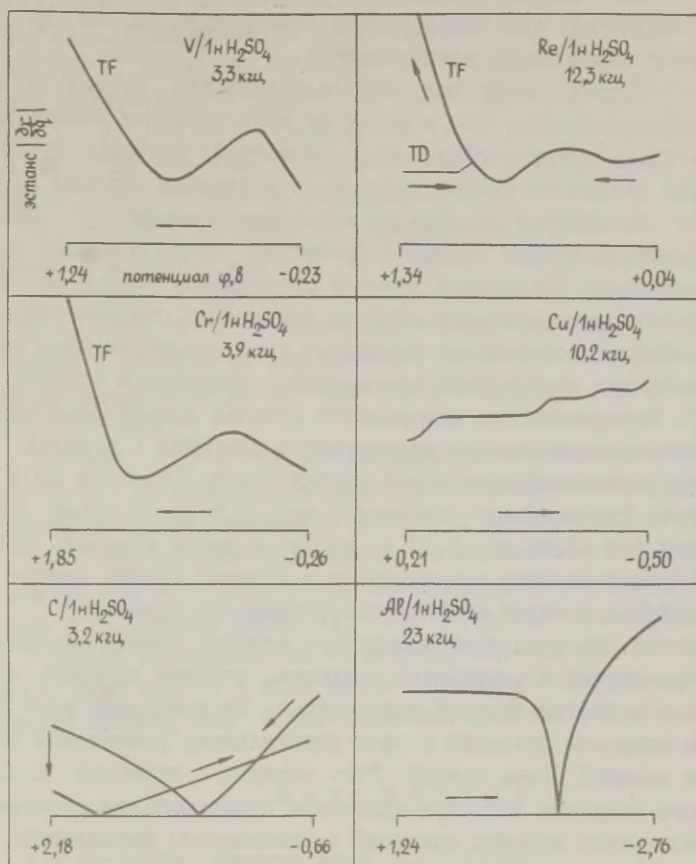


Рис.2.

трода. На вольфраме вклад водорода остается приблизительно постоянным по мере заполнения окисной пленки водородом (при отрицательном смещении потенциала убыль эстанса лишь 5% на 0,1 в). Приблизительное постоянство вклада на вольфраме, и даже некоторая убыль его с ростом заполнения, указывают на отсутствие отталкивательного взаимодействия между частицами водорода в окисной пленке. Таким образом, водород находится в пленке в атомарном состоянии. Вклад водорода в поверхностное натяжение обусловлен взаимодействием атома водорода с

решеткой окисла. Состояние водорода, подобное газообразному, исключается, так как с ростом температуры от 20 до 100°C вклад водорода не увеличивается.

Ступени на кривых эстанс-потенциал титана и молибдена показывают, что водород на этих металлах последовательно адсорбируется в несколько состояний, которым соответствуют различные вклады водорода в натяжение окисной пленки.

3. Обнаружено, что на вольфраме с различной степенью окисления кривые эстанс-потенциал точно совпадают на всем протяжении водородной области потенциалов, несмотря на то, что за пределами этой области они сильно различаются, причем состояние поверхности вольфрама не восстанавливается за время цикла при возвращении потенциала в водородную область (рис. 1). Инвариантность водородного участка кривой объяснена существованием тонкого изолирующего покрытия (порядка 10 Å) поверх толстой проводящей пленки окисла (порядка 100 Å и более). Это покрытие образуется при +0,7 в во время прямого хода (от -0,26 до +1,40 в, кривая с двумя нулями). Адсорбированный водород локализуется в толстой пленке окисла, на свойства которой анодная поляризация не влияет.

4. За пределами водородной области эстанс определяется параметрами изолирующего покрытия, толщина которого возрастает с ростом анодной поляризации. На вольфраме рост толщины покрытия приводит к пропорциональному увеличению эстанса на анодной ветви кривой. Рост эстанса с толщиной изолирующего покрытия является признаком существования собственного дипольного момента покрытия и описывается выражением:

$$\frac{\partial r}{\partial \varphi} = \left(-I + \frac{\partial \delta}{\partial \varphi} - \frac{\partial \xi}{\partial \varphi} \right) (\varphi - \varphi_n) + \left(\frac{\partial \delta_0}{\partial \varphi} - \frac{\partial \delta}{\partial \varphi} \right) \frac{P}{\varepsilon} h + \frac{\partial \varphi_n}{\partial \varphi}, \quad (I)$$

где P - собственная поляризация покрытия (дипольный момент единицы объема); ε - диэлектрическая постоянная; φ - относительное приращение площади электрода при упругой деформации; ξ, δ и δ_0 - относительные величины диэлектрической постоянной, толщины покрытия и плеча диполя соответственно; φ_n - потенциал нулевого заряда окисленного электрода, экстраполированный к нулевой толщине окисной пленки (величина $\partial \varphi_n / \partial \varphi$ здесь пренебрежимо мала, самой величиной φ_n можно пренебречь при больших φ); h - толщина покрытия.

Из слабой зависимости эстанса от потенциала в анодной

области кривых следует, что мал и первый член в правой части (I). Основным является второй член. При этом $\partial \delta_0 / \partial \nu \neq \partial \delta / \partial \nu$. Приблизленно в этой области $\partial \gamma / \partial q = (P h / \epsilon) \cdot (\partial \delta_0 / \partial \nu)$. Тогда из $\partial \gamma / \partial q > 0$ (у вольфрама эстанс аномально положителен в анодной области) и естественного неравенства $\partial \delta_0 / \partial \nu < 0$ следует $P < 0$. У титана и тантала в анодной области эстанс нормально отрицателен и явления, подобного обнаруженному на вольфраме, нет.

5. Тепловое натяжение от нагрева пленки током утечки убывает с частотой как $I / \sqrt{1 + (\omega RC)^2}$ и опережает по фазе поверхностное натяжение на угол $\arctg \omega RC$, где ω — угловая частота, C и R — емкость и сопротивление пленки, отнесенные к единице ее поверхности. Например, на рений было найдено опережение на 45° при частоте 8,5 кГц, откуда $RC = 1,9 \cdot 10^{-5}$ сек.

6. При +1,7 в рений активируется и его потенциал падает до 0,7 в. Переменное натяжение, вызванное электрорастворением металла переменным током при равновесном потенциале ϕ_e , обусловлено практически только теплом Π , освобождающимся при электрорастворении. Влияние остаточных напряжений σ в металле равно $\partial \gamma_\sigma / \partial q = \partial \phi_e / \partial \nu = -\sigma / \chi$, где χ — расход электричества на растворение единицы объема металла. Даже при $\sigma = 1000$ кг/см² величина σ / χ на два порядка меньше, чем Π , составляющее десятые вольта.

Л и т е р а т у р а

1. А.Я.Гохштейн, Электрохимия, 7, 3 (1971).
2. D.A.Vermilyea, J.Phys.Chem.Solid, 26, 133 (1965).

ГИДРОФИЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛОВ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА АДСОРБЦИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Н.Б.Григорьев

Институт электрохимии АН СССР

На основании сравнения потенциалов нулевых зарядов ($\varphi_{q=0}$) ртути и концентрированной амальгамы таллия в /1/ было впервые указано на аналогию между разностью $\Delta\varphi_{q=0}$ этих металлов и взятому с обратным знаком Вольта-потенциалом между ними. Эта аналогия становится понятной, если сравнить цепь $\text{Me}_I/\text{вакуум}/\text{Me}_2/\text{Me}_I$, в которой скачок потенциала в вакууме скомпенсирован приложенной извне разностью потенциалов, с цепью, в которой вакуум заменен раствором электролита, но оба металла находятся при соответствующих потенциалах нулевого заряда. Различие между цепью, образованной металлами в вакууме, и обычной гальванической цепью, в которой металлы находятся при $\varphi_{q=0}$, состоит в том, что поверхность металла в вакууме заменена на незаряженную поверхность в растворе электролита. Это различие становится несущественным, если предположить, что ориентация молекул растворителя на данных металлах одинакова и контакт металла с растворителем не влияет на распределение электронной плотности в поверхностном слое металла (или влияет одинаково в обоих случаях).

Относительно второго эффекта в настоящее время мало что известно и потому остановимся подробно на вопросе о влиянии природы металла на ориентацию адсорбированных молекул растворителя.

При одинаковом строении двойного электрического слоя соотношение между $\Delta\varphi_{q=0}$ и ΔW (ΔW — разность работ выхода электрона в вакууме) на двух металлах не должно нарушаться также при одинаковых равных зарядах поверхности (q), а не только при $q=0$. Однако, в /2/ при исследовании структуры границы раздела жидкий галлий/раствор электролита было показано, что при потенциалах, близких к $\varphi_{q=0}$, строение двойного электрического слоя на Ga и Hg существенно различно. Так, в частности, в IN растворе Na_2SO_4 дифферен-

циальная емкость на галлии при $\varphi_{q=0}$ почти в 4 раза больше чем на ртути.

Высокие значения емкости на галлии были объяснены в /2/ специфической адсорбцией молекул воды, вызванной взаимодействием кислорода воды с металлом. По мере сдвига потенциала электрода в сторону менее отрицательных значений диполи воды поворачиваются все больше и больше своими отрицательными (кислородными) концами к поверхности металла и на компенсацию непрерывно возрастающего адсорбционного скачка потенциала требуется дополнительное количество электричества, что соответствует возрастанию емкости. В работе /3/ была дана полуколичественная интерпретация такой зависимости емкости с учетом природы металла.

В пользу более сильной специфической адсорбции воды на галлии по сравнению со ртутью свидетельствует независимость дифференциальной емкости галлия в растворах NaClO_4 , Na_2SO_4 , KCl и KBr при $q < |-15|$ мккул/см² от природы аниона. На ртути в этих условиях при переходе к менее отрицательным зарядам поверхности емкость увеличивается в ряду $C_{\text{SO}_4^{2-}} < C_{\text{ClO}_4^-} < C_{\text{Cl}^-} < C_{\text{Br}^-}$, что связано с возрастанием специфической адсорбции анионов в той же последовательности.

Другим характерным отличием галлиевого электрода от ртутного является обратная зависимость величин $\partial\varphi_{q=0}/\partial \lg a_{\pm}$, так называемых коэффициентов Есина-Маркова, для анионов Cl^- и I^- ; (a_{\pm} — средняя активность ионов в растворе). Для галлия $\partial\varphi_{q=0}/\partial \lg a_{\text{I}^-} > \partial\varphi_{q=0}/\partial \lg a_{\text{Cl}^-}$, для ртути наблюдается обратная зависимость. Из-за сильного специфического взаимодействия молекул воды с поверхностью галлия при наличии специфической адсорбции ионов (в частности, анионов) наряду с дискретной структурой ионного адсорбционного слоя необходимо учитывать также и дискретную структуру дипольного слоя молекул воды, находящихся в плотной части двойного электрического слоя, поскольку вклад, вносимый в микропотенциал поля (потенциал в месте нахождения адсорбированного иона) ближайшими диполями может оказаться значительным. Поэтому для галлиевого электрода необходимо перейти от модели континуума при описании диэлектрических свойств растворителя к более реальной картине дискретного слоя диполей и точно учесть компонент скачка потенциала, обусловленного специфически адсорбированными диполями воды.

Эти соображения были положены в основу теории, развитой в /4/ для случая системы специфически адсорбированных диполей и ионов, которая дала возможность объяснить обратное по сравнению со ртутью соотношение коэффициентов Есина-Маркова на галлии для анионов Cl^- и I^- .

Из сравнения φ, ψ -кривых на галлии и ртути (рис.1) в растворах неактивного электролита можно определить разность адсорбционных скачков потенциала воды на этих металлах ($\Delta\varphi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Ga-Hg}}$). Из рисунка видно, что при отрицательных зарядах поверхности φ, ψ -кривые на ртути и галлии практически параллельны, то есть, в этой области зарядов разность потенциалов между Ga и Hg не зависит от электрической переменной. С уменьшением отрицательного заряда кривые отклоняются от параллельности и $\Delta\varphi_{\text{Ga-Hg}}$ возрастает. Область зарядов, в пределах которой $\Delta\varphi_{\text{Ga-Hg}}^{\text{Ga-Hg}}$ является постоянной, отвечает одинаковой ориентации молекул растворителя и, следовательно, сходному строению двойного электрического слоя на галлии и ртути, а разность величин $\Delta\varphi_{\text{q}=0}^{\text{Ga-Hg}}$ и $\Delta\varphi_{\text{q=const}}^{\text{Ga-Hg}}$ соответствует разности адсорбционных скачков потенциала воды на незаряженной поверхности этих металлов. Так как все исследованные анионы сдвигают $\varphi_{\text{q}=0}$ галлия (анионы галогенов в отрицательную сторону, а анионы SO_4^{2-} и ClO_4^- - в положительную сторону), то $\varphi_{\text{q}=0}$ галлия в воде, не искаженный специфической адсорбцией ионов, определялся экстраполяцией $\varphi_{\text{q}=0}, \lg c$ -кривых (c - концентрация электролита) в растворах LiCl и NaClO_4 к нулевой концентрации соли, как это было сделано в /5/, (рис.2). Исходя из этого, $\varphi_{\text{q}=0}^{\text{Ga}} = -0,98$ в (н.к.э.), а $\Delta\varphi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Ga-Hg}} = -0,34$ в.

Вследствие разной специфической адсорбции молекул воды на Hg и Ga разность $\Delta\varphi_{\text{q}=0}^{\text{Ga-Hg}}$ не должна быть равна величине $\Delta\varphi_{\text{Ga-Hg}}^{\text{Ga-Hg}}$. Согласно литературным данным, $\Delta\varphi_{\text{Ga-Hg}}^{\text{Ga-Hg}}$ галлия и ртути в вакууме равна 0,30 в /6/, 0,15 в /7/ и на границе с полупроводником 0,16 в /8/. Таким образом, эта величина меньше $\Delta\varphi_{\text{q}=0}^{\text{Ga-Hg}}$ и среднее ее значение ближе к величине $\Delta\varphi_{\text{q=const}}^{\text{Ga-Hg}}$, чем к $\Delta\varphi_{\text{q}=0}^{\text{Ga-Hg}}$.

Позднее отличия в строении двойного электрического слоя при потенциалах, близких к $\varphi_{\text{q}=0}$, были обнаружены и на других металлах: Pb /9/, Cd /10/, In /11/, Sn /12/ и Bi /13/.

На рис.3 сопоставлены зависимости емкости плотной час-

ти двойного слоя на различных металлах ^{ж)} от заряда поверхности в растворах неактивного электролита. Для галлия на рис.2 приведены значения дифференциальной емкости в 1N растворе Na_2SO_4 , так как из-за неприменимости теории Гуи-Чапмена к диффузному слою в случае галлия /15/ рассчитать C_T не представляется возможным. Как видно из рисунка, при достаточно отрицательных зарядах величины C_T на представленных металлах близки, что свидетельствует о сходстве в строении двойного электрического слоя на них в этих условиях. По мере смещения q в сторону менее отрицательных значений C_T возрастает и начинает зависеть от природы металла. При $q=0$ $C_T^{\text{Ga}} > C_T^{\text{In}} > C_T^{\text{Cd}} > C_T^{\text{Sn}} > C_T^{\text{Pb}} > C_T^{\text{Hg}} > C_T^{\text{Bi}}$, что свидетельствует о различии в специфическом взаимодействии воды с металлом электрода.

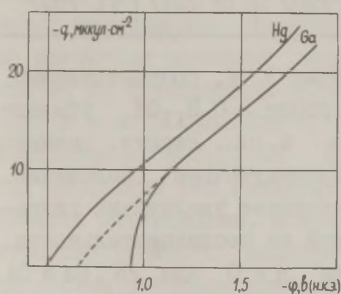


Рис.1.

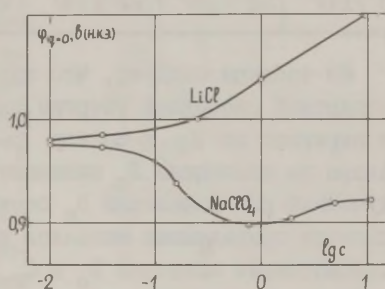


Рис.2.

Рис.1. Зависимость плотности заряда от потенциала на ртути и галлии в растворе неактивного электролита (1N Na_2SO_4).

Рис.2. Зависимость $\psi_{q=0}$ от $\lg c$ на галлии в растворах LiCl и NaClO_4 .

Специфическая адсорбция молекул воды на электродах влияет на адсорбцию различных поверхностно-активных органических соединений, в частности, алифатических спиртов. Энергия адсорбции алифатических спиртов типа RON определяется в первом приближении выталкиванием их молекул из раствора на границу раздела фаз вследствие нарушения структуры раство-

^{ж)} Основные данные рис.2 взяты из /14/.

рителя в объеме и не должна зависеть от природы металла. Однако, поскольку адсорбция спирта сопровождается десорбцией молекул воды, а адсорбция воды зависит от природы металла, то в области потенциалов, в которой вода специфически адсорбируется, эффективная энергия адсорбции спиртов должна определяться гидрофильными свойствами металла.

В таблице I сопоставлены имеющиеся в литературе значения констант адсорбционного равновесия (B_0) $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ на различных металлах, вычисленные по теории адсорбции органических соединений Фрумкина-Дамаскина /16/.

Таблица I

B_0 , л/моль					
Hg	Bi	Pb	Sn	In-Ga	Cd
40 /17/	28 /18/	22 /19/	27 /20/	17 /21/	11 /22/

Из таблицы следует, что значения B_0 и, соответственно, стандартной свободной энергии адсорбции $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ убывают при переходе от Hg к сплаву In-Ga и Cd. Висмут, свинец и олово по значениям B_0 занимают промежуточное положение. Полученный ряд изменения B_0 соответствует увеличению гидрофильности приведенных металлов в той же последовательности. Несоответствие значений B_0 и C_T при $q = 0$ для Pb, Sn и Cd связано, по-видимому, с недостаточной точностью определения B_0 для твердых металлов.

Из металлов, плохо адсорбирующих водород, на которых количественно изучено строение двойного электрического слоя, гидрофильные свойства наиболее сильно выражены на галлии (рис.3). Систематические данные по адсорбции $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ на галлии отсутствуют. Однако можно сопоставить значения констант B_0 на галлии и ртути для трет- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$. На Hg $B_0 = 25,6$ /23/ и на Ga ~ 4 /24/. Несмотря на меньшую точность определения B_0 на галлии из-за методических затруднений, наблюдаемое различие в величинах B_0 превосходит возможную ошибку в измерениях и показывает, что при переходе от Hg к Ga эффективная энергия адсорбции трет- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ резко падает.

При больших отрицательных зарядах, соответствующих одинаковой ориентации молекул воды на разных металлах, эффективная энергия адсорбции спирта в первом приближении не дол-

жна зависеть от природы металла. Потенциал десорбции спирта ($\varphi_{\text{дес}}$), который в случае сильно адсорбирующихся органических соединений и высоких значений аттракционных постоянных соответствует заполнению поверхности $\sim 0,5$, будет определяться в первую очередь скачком потенциала в плотной части двойного электрического слоя и, следовательно, зарядом поверхности.

Как было показано для Ga и Hg (рис.1), величина $\varphi - \varphi_{q=0}$ не может служить мерой падения потенциала в двойном слое. Вывод этот находится в согласии с данными по сопоставлению потенциалов катодного пика десорбции 0,1 М $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ в растворах неактивного электролита на различных металлах относительно их потенциалов нулевого заряда в воде (таблица 2). При концентрации $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ 0,1 М пик десорбции его попадает в область потенциалов, в которой строение двойного электрического слоя в первом приближении уже не зависит от природы металла и, следовательно, десорбция спирта должна происходить при одном и том же скачке потенциала в двойном слое. Однако, как видно из таблицы 2, потенциал пика десорбции спирта

относительно $\varphi_{q=0}$ в воде зависит от природы металла. Чем гидрофильнее металл, тем меньше $|\varphi_{\text{дес}} - \varphi_{q=0}|$. На Hg $|\varphi_{\text{дес}} - \varphi_{q=0}| = 0,74$ в, в то время как на Ga - 0,32 в. Вместе с тем величина заряда в двойном электрическом слое при потенциале пика десорбции как в присутствии добавки спирта, так и в растворе фона, в соответствии с изложенными здесь теоретическими представлениями, мало зависит от природы металла (таблица 2). Среднее значение q в растворе, содержащем спирт, соответствует $9,1 \pm 0,5$ мккул/см² и в растворе фона $13,1 \pm 0,6$ мккул/см².

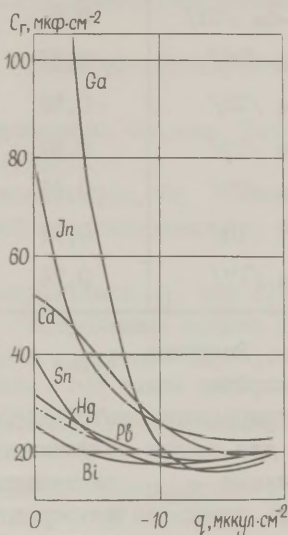


Рис.3. Зависимость емкости плотной части двойного электрического слоя от заряда на различных металлах в растворах неактивного электролита.

Таблица 2

Металл, ссылка	$-(\varphi_{\text{дес}} - \varphi_{q=0})$	q , мккул/см ²		Электролит
		Фон	Фон + $0,1\text{M}$ $\text{H}-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	
Ga /25/	0,32	13,0	8,0	0,1M NaClO ₄
In-Ga /21/	0,51	12,4	9,4	0,05 M Na ₂ SO ₄
In /25/	0,51	13,2	9,2	0,05 M Na ₂ SO ₄
Cd /22/	0,55	14,3	9,5	0,1 M NaF
Pb /19/	0,67	12,8	9,4	0,05 M Na ₂ SO ₄
Sn /20/	0,63	13,2	9,3	0,05 M Na ₂ SO ₄
Bi /18/	0,71	12,6	9,0	0,05 M Na ₂ SO ₄
Hg /17/	0,74	13,3	9,3	0,1 M NaF

Величина $q_{\text{сред}}$ в растворе фона при потенциале пика десорбции может быть использована в качестве константы интегрирования кривой дифференциальной емкости в этом растворе для оценки зависимости q от φ и, соответственно, положения $\varphi_{q=0}$ на металлах, для которых $\varphi_{q=0}$ не может быть определен непосредственно по минимуму на кривой дифференциальной емкости в разбавленных растворах или по максимуму пограничного натяжения на электрокапиллярной кривой.

Л и т е р а т у р а

1. A.Frumkin, A.Gorodetzkaia, Z.physik.Chem., 136, 451 (1928).
2. А.Н.Фрумкин, Н.Б.Григорьев, И.А.Багоцкая, ДАН СССР, 157, 957 (1964); A.Frumkin, N.Polianovskaya, N.Grigoryev, I. Bagotskaya, Electrochim.Acta, 10, 793 (1965).
3. B.Damaskin, A.Frumkin, Electrochim.Acta, 18, 173 (1974).
4. В.А.Кириянов, В.С.Крылов, Н.Б.Григорьев, Электрохимия, 4, 408 (1968).
5. I.Bagotskaya, A.Morozov, N.Grigoryev, Electrochim. Acta, 13, 373 (1968).
6. Е. Осипова, Н.А.Шурмовская, Р.Х.Бурштейн, Электрохимия, 5, 1139 (1969).

7. Х.Хоконов, С.Н.Задумкин, Б.Б.Алчагиров, ДАН СССР, 210, 899 (1973).
 8. З.А.Ротенберг, С.Д.Левина, Электрохимия, 5, 1141 (1969).
 9. К.В.Рыбалка, Д.И.Лейкис, Электрохимия, 3, 383 (1967).
 10. D.Leikis, V.Panin, K.Rybalka, J.Electroanal. Chem.,40, 9 (1972).
 11. Н.Б.Григорьев, И.А.Гедвилло, Н.Г.Бардина, Электрохимия, 8, 409 (1972).
 12. В.Я.Бартенев, Э.С.Севастьянов, Д.И.Лейкис, Электрохимия, 6, 1868 (1970).
 13. К.Пальтс, У.Пальм, В.Паст, Р.Пуллеритс, Уч.зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 57 (1969).
 14. Д.И.Лейкис, К.В.Рыбалка, Э.С.Севастьянов, Сб. "Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии", М., Изд-во "Наука", 1972, с. 5.
 15. А.Н.Фрумкин, Н.Б.Григорьев, Электрохимия, 4, 533 (1968).
 16. А.Н.Фрумкин, Б.Б.Дамаскин, Сб. "Современные аспекты электрохимии", под ред. Дж.Бокриса, М., Изд-во "Мир", 1967, с. 170.
 17. Б.Б.Дамаскин, А.Сурвила, Л.Е.Рыбалка, Электрохимия, 3, 146 (1967).
 18. Р.Я.Пуллеритс, У.В.Пальм, В.Э.Паст, Электрохимия, 4, 728 (1968).
 19. Н.Б.Григорьев, Д.Н.Мачавариани, Электрохимия, 5, 87 (1969).
 20. Н.Б.Григорьев, В.П.Куприн, Ю.М.Лошкарев, Электрохимия, 9, 1842 (1973).
 21. Н.Б.Григорьев, А.М.Калужная, Электрохимия, 10, 1287 (1974).
 22. Л.Е.Рыбалка, Д.И.Лейкис, Б.Б.Дамаскин, Электрохимия, 9, 62, 414 (1973).
 23. Б.Б.Дамаскин, Н.Б.Григорьев, ДАН СССР, 147, 135 (1962).
 24. Н.Б.Григорьев, И.А.Багоцкая, Электрохимия, 2, 1449 (1966).
 25. Н.Б.Григорьев, С.А.Фатеев, И.А.Багоцкая, Электрохимия, 8, 1525 (1972).
-

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КАДМИЯ

Ф.И.Данилов, Л.Г.Сечин, Н.А.Никифорова

Днепропетровский химико-технологический институт
им. Ф.Э.Дзержинского

Изменение стандартной константы скорости электродной реакции (k_s) при адсорбции электрохимически неактивных органических веществ связывается /1-3/ с возникновением дополнительного потенциального барьера на пути реакции, зависящего от природы взаимодействия адсорбат-деполяризатор, характера и строения адсорбционных слоев, а также с ψ' -потенциалом. Поэтому определение зависимости k_s от Θ представляет интерес для выяснения механизма протекания электродных реакций с адсорбционной природой поляризации (Θ - степень заполнения электрода органическим адсорбатом).

Сообщение посвящено обсуждению зависимости k_s реакции электровосстановления кадмия на амальгамном электроде от Θ дикарбоновых кислот (адипиновой, себаценовой) и алифатических спиртов (н-бутилового, н-амилового и н-гептилового). k_s определялась кулоностатическим методом /7, 8/. Значения Θ рассчитывались из кривых дифференциальной емкости по уравнению модели двух параллельных конденсаторов, поскольку равновесный потенциал амальгамы кадмия близок к потенциалу максимальной адсорбции указанных соединений.

Исследованные адсорбаты (рис.1) существенно тормозят процесс электровосстановления кадмия, причем с увеличением молекулярного веса ингибирующее действие гомологов возрастает. Необходимо отметить, что этот эффект для спиртов становится заметным лишь при значительных Θ . Как следует из рис.1, ни одна из приведенных зависимостей не может быть описана уравнением блокировки /4/. Этот факт особенно примечателен для дикарбоновых кислот, молекулы которых ориентированы на электроде плоско и адсорбция которых сопровождается незначительным изменением адсорбционного скачка потенциала ($\varphi_N \leq 0,1$ в /5/). Последнее не позволяет связать наблюдаемое ингибирование и отклонение от уравнения блокировки со значительными изменениями величины потенциала в

плоскости максимального приближения /6/, а может быть объяснено лишь тем, что условия протекания электрохимического процесса на местах, формально свободных от молекул адсорбата, существенно зависят от их присутствия на электроде. Вследствие известного дальнего действия потенциальный барьер распространяется за пределы "занятой" поверхности, постепенно понижаясь с удалением от адсорбированной частицы. Такой трактовке деления электрода на "свободную" и "занятую" поверхность соответствует уравнение

$$k_{в, \theta} = k_{в, f} (1 - \theta) + k_{в, с} \theta \quad , \quad (I)$$

где $k_{в, f}$ и $k_{в, с}$ — скорости реакции переноса заряда на свободной и занятой поверхности соответственно, которые являются функциями θ .

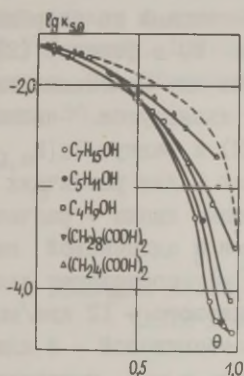


Рис.1.

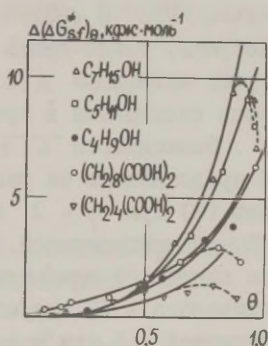


Рис.2.

Рис.1. Изменение константы скорости реакции со степенью заполнения для добавок различных органических веществ. Фон : $0,8 \text{ N MgSO}_4 + 0,2 \text{ N H}_2\text{SO}_4$.

Рис.2. Изменение свободной энергии активации разряда ионов кадмия со степенью заполнения электрода различными органическими веществами. Сплошные линии — расчет по уравнению(2), точки — расчет по экспериментальным данным.

Согласно теории переходного состояния, константа скорости однозначно определяется величиной свободной энергии активации ($\Delta G_{в}^{\neq}$). Если к рассматриваемым процессам применимо правило Бренстеда, то предположив, что изменение $\Delta G_{в}^{\neq}$ с

Θ задается степенной функцией (последнее оправдано различным характером взаимодействий в реакционном слое), а ψ' -потенциал остается неизменным, получим

$$k_{s,\Theta} = k_{s,0} (1 - \Theta + N\Theta) \cdot \exp \left\{ - \frac{\alpha [\Delta(\Delta G_{s,r}^\neq)'\Theta + \Delta(\Delta G_{s,r}^\neq)''\Theta^\beta]}{RT} \right\}, (2)$$

где $\Delta(\Delta G_{s,r}^\neq)'$ и $\Delta(\Delta G_{s,r}^\neq)''$ - константы взаимодействия, которые могут быть выражены через электрические и магнитные свойства взаимодействующих частиц; $k_{s,0}$ - константа скорости неингибированного процесса; N - величина, определяемая вероятностью создания благоприятной ситуации для проникновения реагирующего иона в структурированный дипольный слой ($N \ll 1$); β - коэффициент, учитывающий степень влияния расстояния между адсорбированными частицами на энергию взаимодействия. При $\Theta \leq 0,9$ слагаемым $N\Theta$ в формуле (2) можно пренебречь, тогда легко найти величину изменения свободной энергии активации $\Delta(\Delta G_{s,r}^\neq)\Theta$, являющуюся числителем показателя экспоненты в уравнении (2) и равную $\lg[k_{s,\Theta}/k_{s,0} \cdot (1 - \Theta)]$. Зависимости $\Delta(\Delta G_{s,r}^\neq)\Theta$ от Θ для различных ингибиторов представлены на рис.2. Сплошные линии - расчет по уравнению (2) при $\beta = 3$ для спиртов и адипиновой кислоты и $\beta = 5$ для себазиновой. $\Delta(\Delta G_{s,r}^\neq)''$ составляет для бутилового спирта 7 кДж/моль, для амилового - 12 кДж/моль, для гептилового - 16 кДж/моль, для себазиновой - 8 кДж/моль, для адипиновой - 5 кДж/моль. Величина $\beta = 3$ соответствует преимущественно дисперсионному взаимодействию адсорбат-деполяризатор. Рост $\Delta(\Delta G_{s,r}^\neq)\Theta$ с увеличением молекулярного веса гомологов может быть связан с увеличением энергии реорганизации растворителя в связи с уменьшением диэлектрической проницаемости дипольного слоя и трудностью реорганизации крупных молекул. Величина $\Delta(\Delta G_{s,r}^\neq)'$ была принята равной нулю во всех случаях, кроме себазиновой кислоты, где она принята равной 2,7 кДж/моль.

Резкое уменьшение значений $\Delta(\Delta G_{s,r}^\neq)\Theta$ при больших Θ объясняется, с одной стороны, тем, что мы не учитываем член $N\Theta$ в уравнении (2), т.е. разряд на заполненной поверхности, а с другой стороны, как видно из рис.1, для спиртов характерно некоторое уменьшение величины $dk_{s,\Theta}/d\Theta$ при $\Theta \rightarrow 1$.

Л и т е р а т у р а

1. М.А.Лопкарев, А.А.Крыкова, Ж.физ.химии, 23, 209 (1943); 26, 731 (1952); 31, 452 (1957).
2. А.Н.Фрумкин, ДАН СССР, 85, 373 (1952).
3. М.А.Лопкарев, Ф.И.Данилов, Ю.Д.Грудзенко, Труды I Украинской конференции по электрохимии, Киев, Изд-во "Наукова думка", 1973, с. 18.
4. I. Weber, Y. Kontesky, Y. Koryta, Z. Elektrochem., 63, 583 (1959).
5. Г.А.Добренъков, Автореферат докторской диссертации, Казань, 1974.
6. О.Ю.Гусакова, Б.Б.Дамаскин, Н.В.Федорович, С.Д.Пирожков, Электрохимия, 10, 1112 (1974).
7. P. Delahay, J. Phys. Chem., 66, 2208 (1966).
8. И.Г.Шатухин, Л.Г.Сечин, Л.М.Шкляр, Ф.И.Данилов, М.А.Лопкарев, Сб. "Вопросы химии и химической технологии", 1974, вып. 36, с. 26.

О ВЕЛИЧИНЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ В ДИФFUЗНОЙ ЧАСТИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Дж.И.Джапаридзе, В.А.Чагелишвили

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГрузССР

Исследование строения диффузной части двойного электрического слоя в неводных растворителях представляет значительный интерес в связи с развитием электросинтеза органических соединений, а также с целью выявления особенностей структуры двойного слоя, обусловленных физико-химическими свойствами данного растворителя. Работами Грэма /1/ была подтверждена применимость теории Гуи-Штерна для изучения границы ртуть-водный раствор NaF в пределах концентрации $1 - 10^{-3}$ М. Проведение исследования по изучению структуры двойного слоя в более разбавленных водных растворах, и особенно, в разбавленных неводных растворах становится возможным использованием низкочастотного импедансного моста /2/.

Этим методом были проведены исследования в широкой области значений диэлектрических постоянных для смеси растворов I,4-диоксан - вода /3/. Однако структуру двойного слоя в смесях невозможно отождествлять со структурой двойного слоя на границе ртуть - неводный растворитель, несмотря на одинаковое значение диэлектрической проницаемости смеси и индивидуального растворителя. Поэтому необходимо проведение исследований в индивидуальных неводных растворителях. Целесообразность подобного рода исследований усиливается в связи с обнаружением в ряде работ завышения "эффективного" значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\text{эфф}}$) по сравнению с объемными (ϵ)/3, 4, 5/.

В настоящей работе приводятся результаты исследования структуры двойного слоя на границе ртуть/этиленгликоль в растворах LiClO_4 . Кривые дифференциальной емкости снимались при частотах 3-15 гц, на установке, аналогичной /2/. Дисперсия емкости с частотой (3-15 гц) в разбавленных (10^{-3} М) этиленгликолевых растворах не превышала 2,5 - 3%. Этиленгликоль марки "ч.д.а." после двукратной перегонки с промежуточным обезвоживанием содержал воду в количестве не более 0,06 объемных процентов. Все соли, используемые в работе, подвергались трехкратной перекристаллизации и специальной осушке. Удаление кислорода из ячейки осуществляли пропусканием через систему в течение 2 часов гелия "высшей чистоты". Все потенциалы в работе приведены в вольтах, измеренные относительно водного насыщенного каломельного электрода, соединенного с ячейкой через промежуточный сосуд.

Рис. I показывает, что в этиленгликолевых растворах LiClO_4 ниже концентрации $3 \cdot 10^{-2}$ М наблюдаются минимумы диффузности. Независимость значений потенциала минимума от концентрации LiClO_4 свидетельствует о том, что Li^+ и ClO_4^- на указанной границе не обладают специфической адсорбируемостью в области точки нулевого заряда, а значение этой точки соответствует -0,33 в.

Для проверки применимости теории Гуи-Штерна для нашей системы было использовано уравнение

$$I/C = I/C_T + I/C_D.$$

Емкость диффузного слоя C_D рассчитывалась по уравнению

$$C_D = \frac{F}{2RT} \sqrt{\frac{2RT \epsilon c}{\pi} + q^2}.$$

Для точки нулевого заряда ($q = 0$) в этиленгликолевых растворах при 20°C $\varepsilon = 38,7$ и C_d принимает значение $C_d = 160 \sqrt{c}$, где c — объемная концентрация электролита (М). Таким образом, зависимость $1/C$ от $1/\sqrt{c}$ в этиленгликолевых растворах должна давать прямую с котангенсом угла наклона 160. Построенная на основании экспериментальных C, φ -кривых (рис. 1) зависимость $1/C$ от $1/\sqrt{c}$ дает прямую линию, на которую хорошо укладываются все экспериментальные точки. Котангенс угла наклона этой прямой составляет 172 вместо теоретического значения 160. Вычисленная из полученного наклона диэлектрическая постоянная $\varepsilon_{\text{эфф}}$ оказывается равным 44,9 вместо 38,7. С использованием значения 44,9 нами рассчитаны теоретические C, q -кривые, которые наряду с экспериментальными C, q -кривыми приводятся на рис. 2. При этом емкость плотного слоя C_T рассчитывалась из экспериментальной C, φ -кривой, соответствующей 0,035 М LiClO_4 в этиленгликоле. Выбор этой концентрации обусловлен отсутствием минимума диффузности на C, φ -кривой, с одной стороны, и во избежание образования ионных ассоциатов в более концентрированных растворах — с другой.

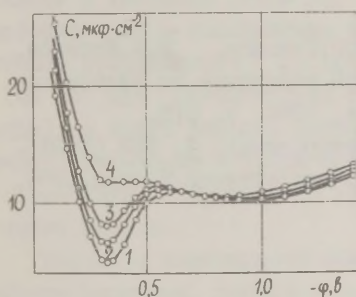


Рис. 1.

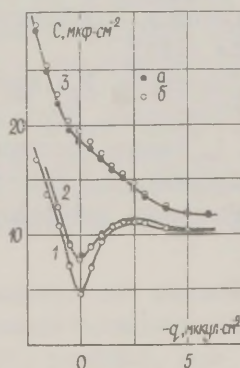


Рис. 2.

Рис. 1. C, φ -кривые ртути в растворах LiClO_4 в этиленгликоле: 1 — 0,0014; 2 — 0,0035; 3 — 0,0069; 4 — 0,035 М.

Рис. 2. Зависимость емкости двойного электрического слоя (C) и емкости плотного слоя (C_T) от заряда поверхности электрода: 1 — 0,0014; 2 — 0,0069 М LiClO_4 ; 3 — C_T, q -кривая, рассчитанная для 0,035 М LiClO_4 . Сплошная линия — экспериментальные данные; точки — расчет при $\varepsilon = 44,9$ (а) и $\varepsilon = 38,7$ (б).

Из рис.2 следует, что при $q = 0$ значение $\epsilon_{эфф} = 44,9$ лучше согласуется с экспериментальной кривой, чем значение рассчитанное по $\epsilon = 38,7$, хотя и в этом случае не наблюдается больших различий от экспериментального значения. Таким образом, различие в значениях ϵ и $\epsilon_{эфф}$ не находит соответствующего отражения при сопоставлении экспериментальных и рассчитанных C, q -кривых.

Завышенное значение $\epsilon_{эфф}$ в диффузной части двойного электрического слоя на границе ртуть/этиленгликоль связано, по-видимому, с влиянием специфической адсорбции молекул растворителя в плотной части двойного слоя на степень ассоциации и структурные изменения в диффузной части. Такое предположение подкрепляется отклонением значения диэлектрической постоянной в диффузной части на границе галлий/водный раствор /4/.

Л и т е р а т у р а

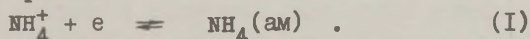
1. D.C.Grahame, Chem.Revs., 41, 441 (1947).
2. Ю.М.Соколов, Г.А.Тедорадзе, Р.А.Аракелян, Электрохимия, 9, 554 (1973).
3. Г.А.Тедорадзе, Р.А.Аракелян, Ю.М.Соколов, Ю.А.Юзбеков, В.А.Татаринова, Пятое Всесоюзное совещание по электрохимии, I. Тезисы докладов, Москва, 1974, с. 315.
4. А.Н.Фрумкин, Н.Б.Григорьев, Электрохимия, 4, 533 (1968).
5. А.М.Каложная, Автореферат канд. диссертации, Москва, 1974.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОДА НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНА АММОНИЯ

Я.В.Дурдин, Е.Г.Цвентарный, Т.Г.Никифорова

Ленинградский государственный университет им. А.А.Жданова

Ион аммония по своим химическим свойствам является аналогом, с одной стороны, ионов щелочных металлов, с другой — иона гидроксония. Можно было ожидать, что эта особенность иона аммония будет проявляться и в его электрохимическом поведении. Действительно, проведенные нами исследования в аммонийных буферных растворах показали, что разряд иона аммония на ртутном электроде /1/ протекает аналогично разряду ионов щелочных металлов в обратимых условиях с образованием амальгамы аммония по реакции

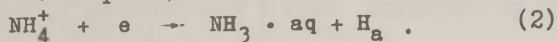


При этом лимитирующей является стадия диффузии образующегося аммония с поверхности в толщу ртути.

В то же время в случае свинцового /2/ и каплющего галлиевого с добавкой ртути /3/ электродов разряд иона аммония протекает уже в необратимых условиях, о чем свидетельствуют угловые коэффициенты φ , lgi-кривых на этих электродах ($b = 143$ мВ для Pb-электрода и $b = 124$ мВ для Ga+Hg -электрода), а также хорошее подчинение гальваностатических φ, t -кривых, снимаемых в узком интервале потенциалов ($\sim 5-7$ мВ), соответствующим уравнениям /4/, вытекающим из теории замедленного разряда.

Изучение зависимости скорости разряда иона аммония от состава раствора, проведенное на каплющем галлиевом электроде с добавкой 1% (по весу) ртути /3/, показало, что наблюдаемые здесь закономерности совершенно аналогичны таковым для необратимого разряда иона гидроксония, а именно:

$(\partial \varphi / \partial \lg[\text{NH}_4^+])_{1, \text{pH}} = 60$ мВ ; $(\partial \varphi / \partial \lg[\text{NH}_4^+])_{1, \text{с, pH}} = 120$ мВ, причем скорость разряда NH_4^+ -иона не зависит от pH в интервале pH = 8–10. Следовательно, можно было предположить, что в случае свинцового и галлиевого с добавкой ртути электродов разряд иона аммония протекает аналогично разряду иона гидроксония, т.е. по реакции



Однако из анализа φ, t -кривых, отвечающих мгновенному переходу от катодной к анодной поляризации, полученных на стационарных свинцовом и галлиевом с 1% добавкой ртути электродах, следует, что здесь имеет место псевдоемкость. Наличие последней может быть, по-видимому, объяснено только при предположении, что наряду с реакцией (2), определяющей кинетику процесса на этих электродах, в какой-то степени протекает также реакция; в результате которой на поверхности электродов образуется некоторое количество радикалов аммония NH_4^+ , способных ионизироваться при перемене катодной поляризации на анодную.

Для уточнения механизма разряда NH_4^+ -иона на свинцовом и галлиевом с добавкой ртути электродах представляют интерес полученные нами на капавшем электроде данные по влиянию добавок ртути к галлию на скорость разряда NH_4^+ -иона. Как видно из рис. I, увеличение ртути в галлии приводит к резкому сдвигу потенциала электрода в сторону отрицательных значений. При этом угол наклона $\varphi, \lg i$ -кривых несколько уменьшается — от 124 мВ при 1% ртути в галлии до 113 мВ при 5% ртути. Увеличение перенапряжения разряда NH_4^+ -иона с увеличением концентрации ртути в галлии, сильно адсорбирующейся на его поверхности /5/, может быть объяснено тем, что энергия адсорбции водорода на галлии существенно больше, чем на ртути /6/. При достаточной концентрации ртути в галлии энергетически более выгодной будет реакция (I) за счет образования амальгамы аммония, так что при переходе от галлия к ртути в определенной области концентраций ртути должен был бы наблюдаться переход от одного механизма разряда иона NH_4^+ к другому. К сожалению, из-за наличия области расслаивания в системе галлий-ртуть /7/ при $t = 25^\circ\text{C}$ (эта область хорошо видна и из рис. I), получить этот переход нам не удалось, однако при добавке 6% ртути к галлию *) на $\varphi, \lg i$ -кривой уже наблюдается излом с переходом от $b = 113$ мВ к $b \approx 60$ мВ.

Сказанное подтверждает предположение о том, что псевдоемкость на свинцовом и галлиевом с добавкой 1% ртути электродах может быть объяснена тем, что здесь, хотя и в незначительной степени, разряд NH_4^+ -иона идет также и по реакции (I).

*) Указанная концентрация ртути в галлии уже отвечает области расслаивания, хотя и находится на границе этой области.

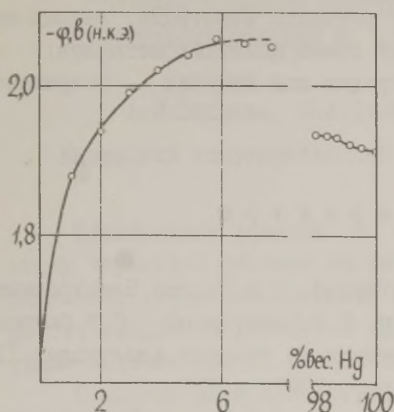


Рис.1.

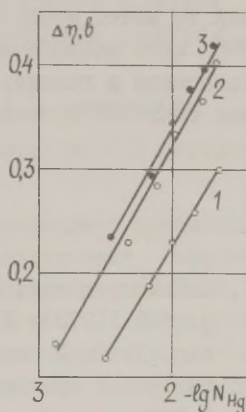


Рис.2.

Рис.1. Изменение потенциала капающего электрода Ga-Hg (при $i = 1 \cdot 10^{-3}$ а/см²) с изменением содержания ртути в галлии и наоборот.

Рис.2. Зависимость $\Delta\eta$ от $\lg N_{Hg}$ при $i = 1 \cdot 10^{-3}$ а/см² ($\Delta\eta = \eta_{Ga-Hg} - \eta_{Ga}$; N_{Hg} - мольная доля ртути) в растворах: 1 - 0,1 М HCl + 0,9 М KCl /8/; 2 - 1 М KCl (1 М LiCl) /8/; 3 - 1 М NH_4Cl ; pH = 9,5.

Если на галлиевом с добавками ртути электродах разряд NH_4^+ -иона идет в основном по реакции (2), причем относительное увеличение перенапряжения водорода с увеличением концентрации ртути определяется уменьшением энергии адсорбции водорода, то это изменение перенапряжения водорода в случае разряда NH_4^+ -иона должно быть таким же, как и при разряде иона гидроксония *).

Действительно, как видно из рис.2, на котором сопоставлены наши данные с данными Багоцкой и сотр. /8/ $\Delta\eta$ vs $\lg N_{Hg}$ кривые для разряда иона гидроксония, молекул воды и иона аммония идут практически параллельно в данной области концентраций ртути.

Таким образом, при стабилизации образующегося радикала

*) На этот факт было указано Л.И.Кришталikom.

аммония за счет взаимодействия его с материалом электрода, как то имеет место в случае ртутного электрода, разряд иона NH_4^+ идет аналогично разряду ионов щелочных металлов: на свинцовом и галлиевом электродах ион аммония разряжается как типичный протоно-донор.

Л и т е р а т у р а

1. С.Е.Островская, Е.Г.Цвентарный, Я.В.Дурдин, *Электрохимия*, 9, 995 (1973); Я.В.Дурдин, Е.Г.Цвентарный, С.Е.Островская, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III. Материалы симпозиума, Тарту, 1972, с.110.
2. С.Е.Островская, Е.Г.Цвентарный, Я.В.Дурдин, *Электрохимия*, 9, 1347 (1973).
3. С.Е.Островская, Е.Г.Цвентарный, Я.В.Дурдин, *Электрохимия*, 9, 1533 (1973).
4. В.И.Кравцов, *Acta chim., acad. sci. Hung.*, 18, 321 (1959); В.И.Кравцов, Чжан Чжи-бин, *Ж.физ. химии*, 34, 2205 (1960).
5. A.Frumkin, N.Polianovskaya, I.Bagotskaya, N.Grigoryev, *J.Electroanalyt. Chem.*, 33, 319 (1971).
6. Е.Н.Потапова, Л.И.Кришталик, И.А.Багоцкая, *Электрохимия*, 10, 49 (1974).
7. В.Predel, *Z.physik.Chem.*, 24, 206 (1960).
8. Л.Н.Дубова, Н.Б.Григорьев, И.А.Багоцкая, *Электрохимия*, 9, 392 (1973).

СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ НА ТВЕРДОМ ГАЛЛИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А.И.Зебрева, С.А.Левицкая, С.Х.Алдамжарова

Казахский государственный университет им.С.М.Кирова

Электродные реакции — это гетерогенные процессы. Поэтому серьезное влияние на скорость электродных процессов оказывают структура двойного слоя и адсорбция исходных веществ, продуктов реакции и индифферентного электролита, а также наличие других соединений, присутствующих в растворе.

Основные данные по строению двойного электрического слоя, адсорбции и кинетике электродных процессов были получены на ртутном электроде.

Для выяснения влияния природы металла на электрохимические параметры нужны данные, полученные на электродах из других металлов. Удобным объектом для проведения электрохимических исследований является галлий ($t_{пл} = 29,78^{\circ}\text{C}$), на котором можно проводить измерения как в жидком, так и в твердом состояниях в водных растворах электролитов разной концентрации. Сопоставление результатов, полученных на жидком и твердом галлии, дает возможность выяснить влияние агрегатного состояния металла на его электрохимические свойства.

И.А.Багоцкой с сотрудниками проводится большая работа по изучению строения двойного электрического слоя и адсорбционных свойств галлия, а также закономерностей выделения водорода из кислых, щелочных и буферных растворов. В этих работах показано, что особенности строения двойного электрического слоя на галлии проявляются при небольших отрицательных и положительных зарядах поверхности (потенциал нулевого заряда галлия в воде, не искаженный адсорбцией ионов, равен $-0,97$ в по н.к.э.) и обусловлены были сильно выраженной по сравнению со ртутью адсорбцией диполей воды, которые ориентируются отрицательными кислородными концами к поверхности галлия. Более прочная, по сравнению со ртутью, адсорбция воды на галлии сказывается на его адсорбционных свойствах: в указанной области потенциалов анионы галоидов адсорбируются на галлии меньше, чем на ртути.

При изучении изменения перенапряжения водорода во времени при постоянной катодной поляризации электрода при плавлении галлия обнаружено скачкообразное увеличение перенапряжения при переходе галлия из твердого состояния в жидкое.

В присутствии анионов галоидов перенапряжение водорода на галлии увеличивается. Абсолютные значения увеличения перенапряжения на твердом галлии существенно больше, чем на жидком, и зависят от времени пребывания твердого электрода в растворе, содержащем анионы галоидов.

На кафедре аналитической химии Казахского государственного университета начаты систематические исследования по использованию галлия в жидком и твердом состояниях в качестве электрода для электрохимического изучения поведения металлов в сравнении с такими же исследованиями, проводимыми на ртутном электроде. В качестве методов исследования используются метод АПН и вектор-полярография.

В настоящем сообщении приводятся данные по изучению поведения цинка и кадмия на твердом галлиевом электроде в перхлоратных растворах при -15°C

Твердый галлиевый электрод ($s = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$) получается замораживанием в микрохолодильнике типа ТП-2М жидкого галлиевого стационарного микроэлектрода, полученного на Pt-контакте электролизом водных щелочных галлатных растворов при $t = 40^{\circ}\text{C}$.

Сняты полярограммы катодного восстановления и анодного окисления цинка и кадмия на твердом галлиевом электроде в области концентраций ионов металлов от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л на фоне $0,5 \text{ M NaClO}_4$ ($\text{pH} = 3,9$). Обнаружено, что ионы Zn^{2+} восстанавливаются на галлиевом твердом электроде ($E_{\text{п}} = -1,188 \text{ в по нас.к.э.}$) в области более отрицательных потенциалов, чем потенциал восстановления окисной пленки твердого галлия ($E_{\text{п ок.пл.}} = -1,052 \text{ в по нас.к.э.}$), причем в изученном диапазоне концентраций ионов Zn^{2+} наблюдается линейная зависимость токов восстановления от концентрации Zn^{2+} в растворе. Анодные волны окисления цинка в данных условиях наблюдаются при том же потенциале ($E_{\text{п}} = -1,188 \text{ в по нас.к.э.}$), потенциал образования окисной пленки соответствует $-1,068 \text{ в}$.

Энергия активации процессов разряда и ионизации цинка на твердом галлиевом электроде, рассчитанная при постоянном

перенапряжении из линейной зависимости $\lg i$ от I/T при изменении температуры от 15°C до 29°C , составила $3,94$ ккал/моль.

Из полученных активных и реактивных вектор-полярограмм были рассчитаны константы скорости и токи обмена для реакции разряда ионов цинка на твердом галлиевом электроде при потенциале пика ($E_{\text{п}} = -1,188$ в по нас.к.э.), которые составили $(6,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$ см/сек и $(3,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$ а/см², соответственно. Токи обмена анодного окисления цинка с твердого галлиевого электрода имели $(3,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ а/см². Это говорит о том, что в изученных условиях процесс разряда и ионизации цинка на твердом галлиевом электроде близок к обратимому.

При изучении поведения кадмия на твердом галлиевом электроде было показано, что волна восстановления ионов кадмия на твердом галлии не проявляется, но волны анодного окисления его проявляются при потенциалах $-0,722$ в, т.е. положительнее, чем потенциал образования окисной пленки галлия в этих условиях ($-1,068$ в). Следовательно, процесс восстановления и окисления кадмия на твердом галлии происходит на пассивной поверхности. С увеличением температуры от 15°C до 29°C скорость процесса анодного окисления кадмия на данном электроде возрастает (наблюдается линейная зависимость между $\lg i$ от I/T). Величина энергии активации для процесса ионизации кадмия в этих условиях составила $3,28$ ккал/моль, а токи обмена изменялись от $0,9 \cdot 10^{-3}$ а/см² до $1,4 \cdot 10^{-3}$ а/см² при изменении температуры от 15°C до 29°C .

При изучении влияния хлорид-ионов (от 10^{-2} до $0,5 \text{ M NaCl}$) в перхлоратных растворах ($0,5 \text{ M NaClO}_4$) на электрохимическое поведение кадмия на твердом галлиевом электроде было показано, что в присутствии ионов Cl^- ($c_{\text{Cl}^-} = 10^{-2} \text{ M}$) на полярограммах появляется пик катодного восстановления ионов кадмия при потенциале $-0,852$ в и пик анодного окисления кадмия при потенциале $-0,753$ в и с дальнейшим увеличением c_{Cl^-} наблюдается сдвиг этого потенциала в отрицательную сторону. По полученным вектор-полярограммам было рассчитано, что в состав преобладающего в растворе комплекса кадмия входит один лиганд хлора. Скорость процесса разряда ионов кадмия в данных условиях возрастает ($k_{\text{в}}$ изменяется от $1,4 \cdot 10^{-4}$ до $1,2 \cdot 10^{-3}$ см/сек для катодного процесса с увеличением c_{Cl^-} от 10^{-2} до $0,5 \text{ M}$), токи обмена для анодного процесса окисления кадмия из галлия изменяются при этом от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $3,0 \cdot 10^{-3}$ а/см².

Таким образом, мы заметили значительное ускорение процесса разряда и ионизации кадмия в перхлоратных растворах в присутствии хлоридов.

ИССЛЕДОВАНИЕ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ ФОТОЭМИССИИ

Я.М.Золотовицкий, В.А.Бендерский, С.Д.Бабенко, А.Т.Кривенко

Институт химической физики АН СССР

При освещении металла в растворе электролита начальное энергетическое распределение эмитированных электронов в процессе термализации и сольватации трансформируется в пространственное распределение сольватированных электронов в растворе, которое близко к экспоненциальному и характеризуется эффективной длиной $l_0 = 2I \pm 3 \text{ \AA} / I, 2/$. Сольватированные электроны диффундируют к электроду, создавая ток противоположного знака с током фотоэмиссии и захватываются введенными в раствор акцепторами, продукты захвата электронов которыми также участвуют в электродных реакциях. Создание путем фотоэмиссии под действием коротких импульсов света высоких концентраций избыточных электронов в растворе, позволяет изучать кинетику их захвата акцепторами и измерять коэффициенты диффузии и скорости электродных реакций продуктов захвата, которыми могут быть почти все промежуточные частицы электрохимических реакций: H - атомы, OH - радикалы, ионы аномальной валентности. По своим кинетическим возможностям для исследования быстрых химических и электрохимических реакций новый метод сравним с импульсным радиолизом, выгодно отличаясь отсутствием начальных промежуточных частиц, возникающих под действием ионизирующего излучения и известным начальным пространственным распределением сольватированных электронов. Реальные возможности метода определяются его временным разрешением, которое сравнимо с длительностью импульса. При использовании наносекундных импульсов ($t_0 = 10^{-8}$ сек) и $D_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ предельные значения измеряемых

параметров составляют

$$x_a \leq \frac{75}{(D_a/D_e)^{1/2}} \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1} ; (k_a N_a)^{-1}, \tau_a \geq 10^{-8} \text{ сек}, (I)$$

где D_e, D_a - коэффициенты диффузии сольватированных электронов и продуктов захвата; x_a, τ_a - скорость электродной реакции и объемное время жизни продуктов захвата; k_a, N_a - константа скорости захвата и концентрация акцептора. Из формулы (I) следует, что доступные для измерения значения x_a на 1-2 порядка выше, чем в методах, используемых в настоящее время.

Разработана методика измерений фотоэмиссионных токов, основанная на освещении повторяющимися импульсами УФ - света металлического электрода и стробоскопической записи изменения его потенциала. Чувствительность регистрирующей аппаратуры 20-30 мкв при амплитуде измеряемого сигнала порядка 1 мв. Электродом служил торец столба ртути в платинированном капилляре. Капилляр сообщался с резервуаром ртути для обновления поверхности электрода.

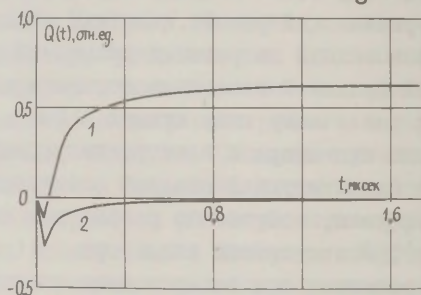
При импульсном освещении измеряется эмитированный заряд. Теоретический расчет кинетики накопления заряда в растворе, основанный на решении уравнений диффузии с экспоненциальной функцией источника сольватированных электронов, приводит к различному виду кривых $Q(t)$ в зависимости от концентрации акцептора и электрохимического поведения продуктов захвата (лимитирующей стадией электродного процесса могут быть диффузия, собственно разряд или сопряженная химическая реакция). В отсутствие акцептора $Q(t)$ определяется только возвращением сольватированных электронов на электрод.

Основная трудность при обработке экспериментальных данных связана с тем, что регистрируемый сигнал является суммой сигналов фотоэмиссии и разогрева, обусловленного температурной зависимостью емкости двойного электрического слоя. Величина и форма сигнала разогрева не зависят от концентрации акцептора, когда она мала по сравнению с концентрацией ионов электролита, а при $\varphi \leq -1$ в (нас.к.э.) не зависят от потенциала электрода. Таким образом разность наблюдаемых сигналов в растворах с данной концентрацией акцептора и без него $\Delta Q(t)$ определяет только кинетику образования и дальнейших превращений продуктов захвата сольватированных электронов акцептором.

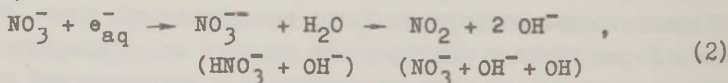
В растворах N_2O продуктом захвата электрона является OH -радикал, восстанавливающийся на электроде со скоростью, превышающей указанный выше верхний предел измерения α , и кинетика фототока определяется скоростью захвата и диффузией OH -радикала. Разность сигналов при двух различных потенциалах электрода ($\varphi < -I$ в) в растворе без акцептора (рис. I) характеризует только возвращение сольватированных электронов и нормированная к такой же величине в растворе с концентрацией акцептора N_a при $t \rightarrow \infty$ позволяет определить абсолютное значение константы скорости захвата. Анализ условий диффузионного приближения показывает, что оно лучше применимо в условиях фотоэмиссии, чем при импульсном радиолизе, поскольку не связано с пространственной неоднородностью концентрации сольватированных электронов. Сопоставление экспериментальной зависимости $\Delta Q(t)$ с расчетной для различных значений отношения D_a/D_e показало, что коэффициент диффузии OH -радикалов примерно в 4 раза ниже, чем ионов гидроксидов ($D_{OH} = 4,9 \cdot 10^{-5}$ см²/сек). Такое же отношение коэффициентов диффузии найдено для H -атомов и ионов H_3O^+ .

Рис. I.

Сигналы $Q(t)$ в I и KCl , насыщенном N_2O (1) и без акцептора (2); $\varphi = -I$ в (нас. к. э.).



В растворах нитрата имеет место следующая последовательность процессов превращения акцептора, захватившего электрон :

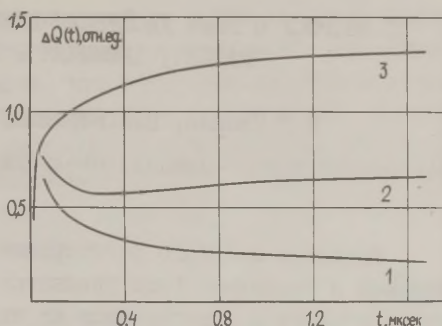


приводящая к образованию восстанавливающего на электроде продукта (NO_2 или OH -радикал). Электрохимически активной является и промежуточная частица $NO_3^{\cdot-}$, окисляющаяся на электроде. Кинетика фототока определяется скоростью этого процесса и временем жизни $NO_3^{\cdot-}$. Форма сигнала $\Delta Q(t)$ в зависимости от потенциала электрода и температуры раствора

представлена на рис.2.

Рис.2.

Зависимость $\Delta Q(t)$ в I в KCl + 0,1 в KNO₃ от потенциала электрода и температуры раствора: 1 - $\varphi = -0,7$ в, T=20°C; 2 - $\varphi = -0,7$ в, T=65°C; 3 - $\varphi = -1,4$ в, T=65°C.



Сопоставление экспериментальных данных с расчетом показывает, что процесс окисления NO_3^- на электроде определяет кинетику фототока вплоть до $\varphi = -1$ в. Зависимость χ_a , найденной из анализа спада $Q(t)$ при $t < 5 \cdot 10^{-7}$ сек, от потенциала в области $\varphi = -0,6 + -1$ в определяется уравнением замедленного разряда с коэффициентом переноса 0,25; χ_a изменяется от 40 до 0,4 см·сек⁻¹. Время жизни NO_3^- , найденное из анализа нарастания сигнала при $\varphi < -1$ в, составляет $2 - 3 \cdot 10^{-6}$ сек при 20°C и уменьшается до $4 \cdot 10^{-7}$ сек при 65°C. Указанные значения χ_a и τ_a согласуются с измерениями вольтамперных характеристик фототока при стационарном освещении.

Фототок при низких концентрациях акцептора и высоких интенсивностях света определяется бимолекулярной рекомбинацией сольватированных электронов. Проведено предварительное измерение кинетики фототоков в растворах H_3O^+ различной концентрации.

Л и т е р а т у р а

1. Л.И.Коршунов, Я.М.Золотовицкий, В.А.Бендерский, Успехи химии, 40, 1511 (1971).
2. V.A.Benderskii, S.D.Babenko, Y.M.Zolotovitskii, A.G.Krivenko, T.S.Rudenko, J.Electroanalyt.Chem., 56, 325 (1974).

К ВОПРОСУ О РОЛИ АДСОРБЦИИ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ МАГНИЯ, АЛЮМИНИЯ И ИХ СПЛАВОВ

Е.Г.Иванов, Е.А.Беркман, А.Н.Кожевников

Всесоюзный научно-исследовательский аккумуляторный институт

Вопросам анодного растворения магния, алюминия и их сплавов в последние годы уделяется достаточно большое внимание в связи с наметившимся их широким применением, в частности, в химических источниках тока. Работами, выполненными во ВНИИИ и ЛТИ им. Ленсовета, было показано, что пассивация и так называемое явление отрицательного разностного эффекта, характерные для магния и алюминия в нейтральных солевых растворах, по своей природе обусловлены адсорбционно-химическим взаимодействием компонентов раствора с поверхностью металла /1, 2/. Изучение анодного растворения сплавов магния и алюминия в водных растворах и чистых металлов в окиси дейтерия позволило прийти к выводу о том, что ответственными за их пассивацию и отрицательный разностный эффект являются молекулы воды, участвующие в адсорбционно-химическом взаимодействии с поверхностными атомами. В результате такого взаимодействия происходит пассивация металла кислородсодержащими частицами воды и выделение водорода — отрицательный разностный эффект. Причем разложение молекул воды идет по смешанному механизму — химическому (образование пассивирующих групп) и электрохимическому (выделение водорода). Изложенные представления находятся в хорошем согласии с известными работами Колотыркина с сотрудниками по исследованию пассивации металлов /3/.

Представляло интерес изучение роли анионов в процессе анодного растворения магния, алюминия и их сплавов с медью, оловом, свинцом, кадмием, ртутью. Как показали экспериментальные данные, потенциал металлов практически не зависит от плотности тока, а его отрицательная величина изменяется в ряду $I^- < ClO_4^- < Br^- < Cl^-$.

Во всех электролитах скорость выделения водорода линейно возрастает с ростом плотности тока, причем наибольший угловой коэффициент $\Delta i_{H_2} / \Delta i_a$ имеет место в растворах

хлористого натрия.

Изменение концентрации солей от 0,001 до 1,0н практически не влияет на электрохимическое поведение металлов и их сплавов. Отсюда следует, что концентрация анионов в двойном слое на поляризованном электроде определяется не объемной их концентрацией в растворе, а величиной заряда поверхности металла, т.е. количеством и степенью поляризации молекул воды, взаимодействующих с металлом. В таблице представлены некоторые физико-химические константы анионов.

Таблица

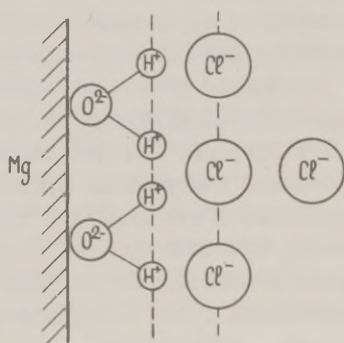
Анионы	Cl^-	Br^-	I^-	ClO_4^-
Термохимический радиус, Å	1,81	1,96	2,20	2,96
Рефракция, R	9,07	12,67	19,21	13,25

Если принять, что анионы располагаются во внешней жидкостной обкладке двойного слоя, в этом случае решающее значение имеет радиус аниона и его поляризуемость, поскольку величина электростатического взаимодействия находится в обратной степенной зависимости от расстояния между зарядами.

Если сравнить значения приведенных констант для анионов с экспериментально установленными зависимостями скорости выделения водорода от плотности тока и величинами электродных потенциалов стационарного растворения металлов, то оказывается, что наиболее отрицательное значение потенциалов при большей скорости выделения водорода характерно для аниона с наименьшим радиусом.

Из сказанного следует, что адсорбционно-химическое взаимодействие металла с водой и преимущественно электростатическая адсорбция анионов на частицах запассивированной поверхности обуславливают скачок потенциала в двойном электрическом слое, который и является ответственным за явление отрицательного дифференц-эффекта и постоянство потенциала под током.

Таким образом, строение двой-



105

ного электрического слоя на магнии, алюминии и их сплавах при их анодном растворении в водных растворах нейтральных солей может быть представлено, как показано на рисунке.

Л и т е р а т у р а

1. Е.Г.Иванов, Е.А.Беркман, Г.М.Петрова, В.Б.Алесковский, Сб. "Всесоюзная конференция по электрохимии". Тезисы докладов, Тбилиси, Изд-во "Мецниереба", 1967, с. 286.
2. Е.Г.Иванов, Е.А.Беркман, Г.М.Петрова, Сб. работ по химическим источникам тока, вып. 9, Л., Изд-во "Энергия", 1974, с. 186.
3. Я.М.Колотыркин, ЖВХО, XX, № I (1975).

О ЗАВИСИМОСТИ АДсорбЦИИ МЕТАНОЛА ОТ ПОТЕНЦИАЛА НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В.Е.Казаринов, Г.Я.Тысячная
Институт электрохимии АН СССР

Метод радиоактивных индикаторов в последние годы широко применяется для исследования адсорбции органических соединений на платине. Однако в ряде случаев результаты радиохимических измерений расходятся с данными электрохимических методов. Так, Смитом и сотр. /1/ методом радиоактивных индикаторов была получена зависимость адсорбции метилового спирта от потенциала платинового электрода, противоречащая электрохимическим измерениям /2-5/.

Данные по исследованию адсорбции метанола методом радиоактивных индикаторов, полученные нами, опубликованы в 1971 году /6, 7/. Они полностью соответствовали электрохимическим измерениям, проведенным в тех же условиях. Причины различий наших данных и данных авторов /1/ нами не обсуждались, что было связано с оформлением заявок на способы контроля и способ очистки радиоактивных препаратов метанола. В настоящее время авторские свидетельства получены /8, 9/, и

мы имеем возможность обсудить причины возможных расхождений результатов по изучению адсорбции метилового спирта, полученных радиохимическим и электрохимическим методами.

Первые наши измерения с меченым метанолом привели к результатам, сходным с работой /I/ при полной воспроизводимости электрохимических данных, полученных ранее другими авторами /2-5/. Для выяснения причин подобного расхождения и были поставлены следующие опыты.

В настоящей работе изучение адсорбционного поведения метанола проводилось по радиохимической методике, предложенной Казариновым /IO/, в сочетании с методом электроокисления в адсорбированном слое /II, I2/, как в стабильных растворах метанола, так и в растворах, меченых продажным препаратом $C^{14}H_3OH$ (МРТУ -6-02-356-66) с радиохимической чистотой 99,5 - 100%. Кривые спада потенциала Pt/Pt-электрода при введении в контакт с ним при разомкнутой цепи раствора метанола (0,1 М), как стабильного, так и меченого, полностью совпадают. Удаление органического реагента из электрохимической ячейки производилось после того, как изменение потенциала со временем $d\varphi_r/dt$ не превышало 0,1-0,2 мВ/мин. Адсорбция метанола в условиях замкнутой цепи проводилась током 1 ма/см² в течение 40-60 минут. Данные электрохимических измерений по адсорбции метанола в условиях разомкнутой и замкнутой цепи находятся в полном согласии с аналогичными результатами, полученными Подловченко и Горгоновой, Подловченко и Стениным /I3-I5/.

Заполнение поверхности Pt/Pt-электрода хемосорбированным веществом (Θ_{org}), определяемое как соотношение $\Theta_{org} = Q_{org}/Q_H^0$ (Q_{org} - количество электричества, затрачиваемое на электроокисление продукта хемосорбции; Q_H^0 - монослой водорода при $\varphi_r = 0$ в) в условиях разомкнутой цепи равно 0,5, а при анодной поляризации 0,8. Длина площадки на кривой заряжения, которая соответствует электроокислению в адсорбированном слое продукта хемосорбции метанола, накопленного при разомкнутой цепи в течение 30 минут, оказывается такой же, как и в случае адсорбции в течение полутора часов. При этом необходимо отметить, что в условиях разомкнутой цепи, когда изменение потенциала со временем не превышало 0,1 мВ/мин, по радиохимическим измерениям на электроде продолжалась адсорбция органического вещества. Стационарное за-

полнение поверхности в величинах радиоактивности углеродсодержащих частиц (C^{I4}) почти вдвое превышает количество частиц, адсорбированных при анодной поляризации.

Изучение кинетики адсорбции метилового спирта при потенциалах Pt/Pt-электрода, ниже 0,4 в, по радиохимическим измерениям показало наличие двух наклонов на кинетических изотермах адсорбции, что могло бы быть следствием адсорбции двух видов частиц (рис. 1а).

Построенная по стационарным величинам адсорбции зависимость количества адсорбированных углеродсодержащих частиц от потенциала Pt/Pt-электрода имеет ярко выраженный максимум при $\varphi_r = 0,2$ в (рис. 2, кривая 3) и значительно отличается от $\Theta_{орг}$, φ_r -зависимости по данным электрохимических измерений (рис. 2, кривые 1, 2, 4, 5). Аналогичная зависимость получена американским ученым /I/ с помощью метода радиоактивных индикаторов, но по иной методике.

По разработанной нами методике /I6, I7/ была определена величина среднего числа электронов (\bar{n}_e), участвующих в полном электроокислении хемосорбированной частицы с одним углеродным атомом. Счеты показали, что \bar{n}_e изменяется от 1,3 при потенциале адсорбции метанола 0,1 в до 3,2 при $\varphi_r = 0,5$ в. Уменьшение величины \bar{n}_e при адсорбции метанола в катодной области потенциалов приводит к выводу об адсорбции в этой области более окисленных частиц, если последние содержат один атом углерода и окисляются до CO_2 . Нами было высказано предположение о том, что отличие результатов метода радиоактивных индикаторов от данных электрохимических методов связано с наличием примесей, содержащих C^{I4} , в препаратах радиохимически чистого метилового спирта (MPTU-6-02-356-66). Это предположение подтверждено тем, что при использовании меченого метанола, подвергнутого специальной очистке, оба метода дали совпадающие результаты. В той области, где скорость адсорбции метанола велика, примесь практически не успевает адсорбироваться на поверхности и результаты, полученные как с очищенным, так и неочищенным препаратами, совпадают. В области потенциалов отрицательнее 0,4 в, скорость адсорбции метанола мала (стационарные заполнения достигаются за 3-10 часов) и это создает благоприятные условия для адсорбции примесей.

Специальными опытами было установлено, что:

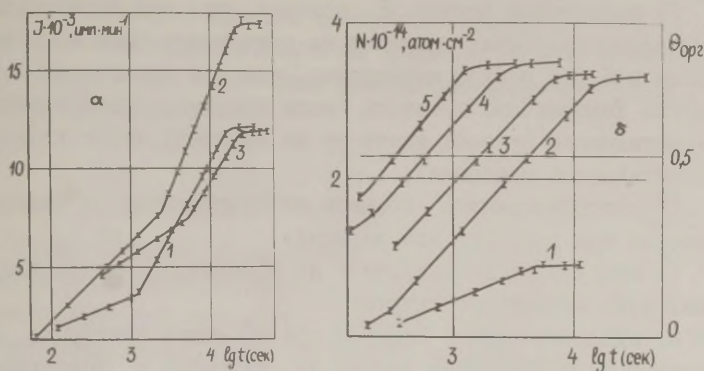
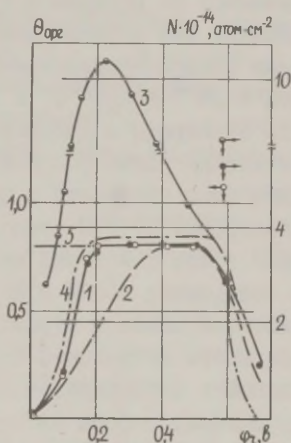


Рис.1. Кинетика адсорбции неочищенного (а) и очищенного (б) метанола из раствора 0,1 М CH_3OH + 0,1 Н H_2SO_4 при различных потенциалах Pt/Pt-электрода: 1 - 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,3; 4 - 0,4; 5 - 0,5 в.

Рис.2.

Зависимость степени заполнения поверхности метанолом ($\theta_{\text{орг}}$) и количества хемосорбированных частиц (N) от потенциала платинового электрода: 1 - по данным настоящей работы; 2 - по данным /5/; 3 - по данным /1/ и /21/; 4 - по данным /3/; 5 - по данным /2/ и /4/.



1) примеси, содержащие C^{14} , адсорбируются на Pt/Pt-электроде в области потенциалов 0-0,4 в ;

2) электроокисление адсорбированных примесей происходит в той же области потенциалов, что и продуктов хемосорбции CH_3OH ;

3) этими примесями не могут быть ни муравьиная кислота, ни формальдегид ;

4) примеси содержат в своем составе более одного углеродного атома;

5) формальный расчет \bar{n}_e показал, что при электроокислении адсорбированных примесей на один углеродный атом приходится в 5 раз меньше электронов, чем при электроокислении продукта хемосорбции метанола (если принять, что удельная радиоактивность примеси имеет ту же величину, что и удельная радиоактивность метанола);

6) адсорбированные примеси не гидрируются с заметной скоростью при катодной поляризации;

7) адсорбированные примеси не обмениваются с раствором стабильного метилового спирта;

8) адсорбированные примеси при промывке электрода раствором фона и раствором щелочи не удаляются с поверхности электрода.

Что этими примесями не могут быть ни формальдегид, ни муравьиная кислота, было доказано следующим образом. Содержание формальдегида в препарате радиоактивного метанола определялось по реакции с хромотроповой кислотой [18] и было доказано, что концентрация $\text{H}_2\text{C}^{14}\text{O} < 10^{-4}$ М. Далее были проведены адсорбционные измерения в растворе $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M CH}_3\text{OH} + 10^{-4} \text{ M H}_2\text{C}^{14}\text{O}$ и было обнаружено, что радиоактивность электрода с адсорбированными органическими частицами практически равна фоновой радиоактивности электрода. Стационарные токи окисления в присутствии муравьиной кислоты в концентрации 10^{-4} М становятся на три порядка выше стационарных токов окисления метанола. Этот факт указывает на то, что содержание HCOOH в метаноле не превышает 10^{-4} М. Опыты с добавкой меченой муравьиной кислоты (10^{-4} М) к раствору стабильного метилового спирта (0,1 М) показали, что радиоактивность адсорбированных органических частиц в пределах радиоактивного фона электрода. Следовательно, ни муравьиная кислота, ни формальдегид, если бы они и присутствовали даже в концентрациях 10^{-4} М в растворе радиоактивного метанола, не могут быть примесями, которые вызвали бы наблюдаемые нами эффекты.

Поскольку объем получаемых препаратов радиоактивного метилового спирта составлял 0,07–0,8 мл, то очистка его перегонкой не представлялась возможной. Нами разработан адсорбционный способ очистки и способы контроля чистоты [8,9] этих препаратов. На рис. 16 приведены кинетические изотермы адсорбции очищенных препаратов метанола, из которых вид-

но, что $\Theta_{\text{орг}}$ в области средних заполнений растет линейно с ростом логарифма времени адсорбции. Принимая предельное заполнение поверхности CH_3OH за единицу, из соотношения $v_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} \exp(-\alpha f \Theta)$ были рассчитаны величины αf и $k_{\text{адс}}$, которые приведены ниже:

φ_r , в	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
αf	14,4	5,8	5,3	4,3	4,2
$k_{\text{адс}}, \text{сек}^{-1}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$25 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$

Таким образом, оказывается, что величина αf слабо зависит от потенциала электрода в области $\varphi_r = 0,2-0,5$ и резко возрастает при изменении φ_r от 0,2 к 0,1 в. Такой результат объясняется тем, что фактор неоднородности при адсорбции метанола характеризует не только "собственную" неоднородность поверхности, но и "наведенную", связанную с присутствием на электроде других адсорбированных частиц. Таковыми, в первую очередь, являются адсорбированные атомы водорода.

По стационарным величинам адсорбции CH_3OH при различных потенциалах построена зависимость $\Theta_{\text{орг}}$ от φ_r (рис. 2, кривая 1). На том же рисунке для сравнения приведены данные других авторов. В связи с тем, что величина $\Theta_{\text{орг}}$ в работе /3/ превышает 1, для удобства сравнения данные различных авторов нормированы нами так, что $\Theta_{\text{орг}}$ при $\varphi_r = 0,5$ в принята равной 0,8. Указанное различие в $\Theta_{\text{орг}}$, определенной разными авторами, по-видимому, связано с неидентичностью способов определения истинной поверхности.

Снижение величины $\Theta_{\text{орг}}$ при $\varphi_r < 0,2$ в связано с тем, что поверхность Pt/Pt , покрытая адсорбированным водородом, неактивна к реакции дегидрирования метанола. Более низкие значения адсорбции CH_3OH в области $\varphi_r = 0,2-0,35$ в в работе /5/, по-видимому, не являются стационарными заполнениями. Что касается отсутствия снижения $\Theta_{\text{орг}}$ в области катодных потенциалов на кривых $\Theta_{\text{орг}}, \varphi_r$ в работах /2, 4/, то это объясняется способом получения этих зависимостей. По существу они показывают, что не происходит вытеснения хемосорбированного метанола водородом, и свидетельствует о необратимости адсорбции CH_3OH .

Из рисунка 3б видно, что наклон кривых электроокис-

*) $k_{\text{адс}}$ зависит от концентрации CH_3OH .

ления хемосорбированного продукта одинаков независимо от условий адсорбции. Обратный наклон кривых, выраженный в числе электронов, необходимых для электроокисления одной углеродсодержащей частицы до CO_2 /19, 20/, составляет $3,4 \pm 0,3$. Горизонтальные участки кривых 1, 2 и 4 показывают, что затраченное электричество пошло на ионизацию адсорбированного водорода.

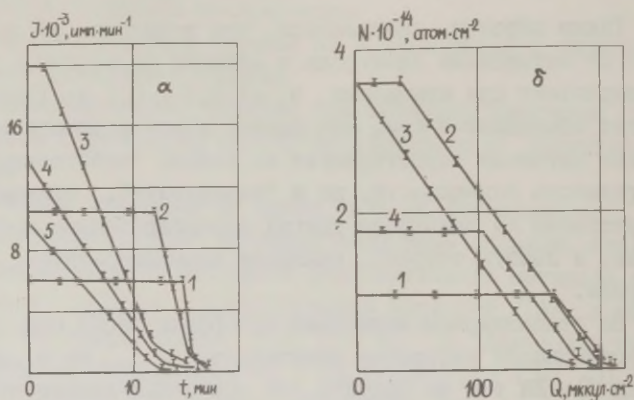


Рис.3. а) Зависимость радиоактивности оставшихся в адсорбированном состоянии на Pt/Pt углеродсодержащих частиц в процессе электроокисления в адсорбированном слое ($i = 10^{-4}$ а/см²) после адсорбции при различных $\varphi_{\text{г}}$ Pt/Pt-электрода в растворе метанола, содержащем радиоактивные примеси (C^{14}). Потенциалы адсорбции: 1 - 0,0 в; 2 - 0,1 в; 3 - 0,2 в; 4 - 0,4 в; 5 - 0,5 в.

б) Зависимость количества оставшихся углеродсодержащих частиц, хемосорбированных из раствора 0,1 М $\text{CH}_3\text{OH} + 0,1$ Н₂SO₄, подвергнутого специальной очистке, при $\varphi_{\text{г, адс}}$ 0,1 в (1); 0,2 в (2); 0,5 в (3) и при разомкнутой цепи (4), от количества затрачиваемого электричества в процессе электроокисления в адсорбированном слое.

Недавно польскими учеными были опубликованы данные /21/, полученные методом радиоактивных индикаторов, по изучению зависимости адсорбции метанола от потенциала платины, которые полностью соответствуют данным Смита с сотр. и нашим данным, полученным ранее с неочищенными препаратами $\text{C}^{14}\text{H}_3\text{OH}$. Поскольку результаты, полученные с радиоактивным метанолом,

произведенным в США, СССР и Польше, хорошо согласуются между собой, можно полагать, что во всех случаях примесь является продукт авторадииолиза. Необходимо отметить, что с аналогичными явлениями мы встречались и при работе с другими органическими соединениями /22, 23/.

Л и т е р а т у р а

1. R.E.Smith, H.B.Urbach, J.H.Harrison, N.I.Hatfield, J. Phys.Chem., 71, 1250 (1967).
2. В.С.Энтина, О.А.Петрий, Электрохимия, 3, 1237 (1967).
3. T.Biegler, Austral.J.Chem., 22, 1583 (1969).
4. M.W.Breiter, J.Electroanalyt.Chem., 15, 221 (1967).
5. V.S.Bagotzky, Yu.B.Vassilyev, Electrochim.Acta, 11, 1439 (1966).
6. В.Е.Казаринов, Г.Я.Тысячная, Электрохимия, 7, 1552 (1971).
7. В.Е.Казаринов, Г.Я.Тысячная, Электрохимия, 8, 723 (1972).
8. В.Е.Казаринов, Г.Я.Тысячная, Авт.свид. № 392762.
9. В.Е.Казаринов, Г.Я.Тысячная. Авт.свид. № 397070.
10. В.Е.Казаринов, Электрохимия, 2, 1170 (1966).
11. А.Н.Фрумкин, Б.И.Подловченко, ДАН СССР, 150, 349 (1963).
12. Б.И.Подловченко, З.А.Иофа, Ж.физ.химии, 38, 211 (1964).
13. B.I.Podlovchenko, O.A.Petry, A.N.Frumkin, Hira Lal, J. Electroanalyt.Chem., 11, 12 (1966).
14. В.Ф.Стенин, В.Е.Казаринов, Б.И.Подловченко, Электрохимия, 5, 442 (1969).
15. Б.И.Подловченко, Е.П.Горгонова, ДАН СССР, 156, 673 (1964).
16. В.Е.Казаринов, Г.Я.Тысячная, Электрохимия, 6, 892 (1970).
17. В.Е.Казаринов, Г.Я.Тысячная, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, II. Материалы симпозиума, Тарту, 1970, 184.
18. Дж.Ф.Уокер, Формальдегид, М., Госхимиздат, 1957.
19. Б.И.Подловченко, А.Н.Фрумкин, В.Ф.Стенин, Электрохимия, 4, 339 (1968).
20. P.Johnson, A.Kuhn, J.Electroanalyt. Chem., 112, 599 (1965).
21. J.Sobkowski, A.Vieskowski, J.Electroanalyt. Chem., 34, 185 (1972).
22. В.Е.Казаринов, С.В.Долидзе, Электрохимия, 8, 284 (1972).
23. В.Е.Казаринов, С.В.Долидзе, Электрохимия, 9, 1183 (1973).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ И ФАЗОВЫХ СЛОЕВ НА ПЛАТИНЕ ПРИ АНОДНОМ ОКИСЛЕНИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И ФОСФАТОВ

Э.В.Касаткин, Б.Н.Коган, С.О.Мартиян, В.А.Шепелин

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова

Наряду с большим сходством анодных процессов на платине в растворах фосфорной кислоты и фосфатов с процессами в сернокислых растворах между этими системами имеется заметное различие, обусловленное, вероятнее всего, различием в характере адсорбционных и фазовых слоев на электроде.

На платиновом электроде при анодной поляризации в растворах H_2SO_4 образуются хемосорбционные и фазовые окисные слои, различающиеся по свойствам /1, 2/. Изменение их соотношения приводит к изменению поляризующего тока во времени при $\varphi = const$, которое в широком интервале потенциалов, концентраций и температур удовлетворительно описывается эмпирическим уравнением вида $i = i_{\infty} + a/\sqrt{b + \tau}$. В случае роста фазового окисла на платине в сернокислом растворе участок спада тока сменяется областью роста тока во времени /3/.

В случае растворов фосфорной кислоты картина оказывается значительно более сложной: при $\varphi = const$ установление стационарного тока, как оказалось, сопровождается характерной осцилляцией, амплитуда, период и декремент затухания которой зависят от потенциала, температуры и, особенно сильно, концентрации кислоты. На рис.1 приведены типичные кривые. Осцилляция становится ощутимой при потенциалах выше 2,4 в, где период ее составляет несколько часов. При увеличении потенциала он уменьшается до нескольких секунд. Характер предварительной обработки электрода определяет начальную фазу осцилляции. С понижением концентрации кислоты на форме i, τ -кривых в большей мере начинают сказываться аперiodические слагающие уравнения, описывающего этот процесс

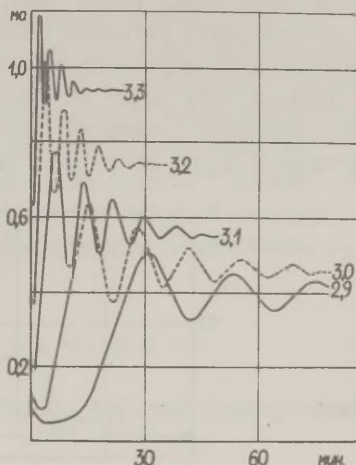
$$i = C_1 + \sin(C_2 + C_3\tau) \exp(-C_4\tau) C_5 + \exp(-C_6\tau) (C_7 + C_8\tau).$$

Математический анализ показывает, что такой характер

нестационарного тока может быть вызван наличием на электроде одновременно нескольких сортов различных промежуточных частиц — продуктов разряда воды и анионов фосфорной кислоты.

Рис. I.

Нестационарный переходный режим на платине в 85% H_3PO_4 при 25°C при постоянном потенциале от 2,9 до 3,3 в.



Для исследования состояния поверхности платины в фосфорнокислых растворах использованы различные методы.

Методом потенциодинамических импульсов обнаружено появление на платине при поляризациях при $\varphi > 1,8$ в реакционноспособного компонента, восстанавливающейся с большим перенапряжением, чем хемосорбированный кислород, не восстанавливаемая количественно одним импульсом.

Ее количество уменьшается с увеличением выдержки электрода при $\varphi = 1,0$ в перед разверткой катодного импульса от 10 мсек до 100 сек, но растет с ростом потенциала окисления вплоть до $\varphi_{\text{ок}} = 2,4$ в, после чего стабилизируется. Общее количество катодно восстанавливаемых компонентов, хемосорбированных на платине, достигает практической стационарности за время окисления $\tau_{\text{ок}} = 10$ сек. Анализ продуктов электролиза в этих условиях ($2 \text{ M } \text{H}_3\text{PO}_4$, $+20^\circ\text{C}$) не обнаружил присутствия в растворе перекисных соединений, так что единственным конечным продуктом электролиза является O_2 .

Эллипсометрическое изучение платинового электрода в этих условиях показало, что в растворах H_3PO_4 , также как и в H_2SO_4 , при потенциале $\varphi > 2,4$ в формируется фазовая пленка, однако ее характеристики существенно различны для этих растворов. В случае H_3PO_4 , в отличие от серной кислоты, не

обнаруживается ограничения в скорости роста фазы от потенциала, а с переходом к большим концентрациям H_3PO_4 скорость роста фазы ускорена, причем скорость роста в случае H_3PO_4 значительно выше. Более того, сформированную фазу не удается восстановить катодной поляризацией до достижения эллипсометрических характеристик чистой металлической поверхности платины, что видно на рис.2. Сформированная фаза может быть удалена с электрода либо прогревом, либо травлением в растворе HCl , но не в HNO_3 или $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$.

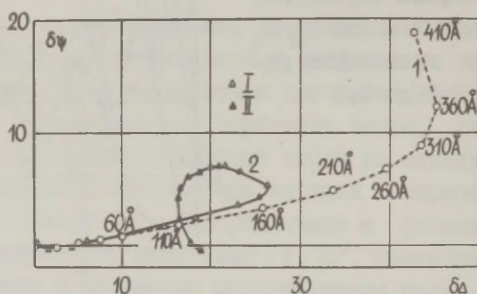


Рис.2. Зависимость $\delta\Delta$ от $\delta\psi$ для процессов формирования пленок на платиновом аноде в I и H_2SO_4 (кривая I) и 16 % H_3PO_4 (кривая 2). Пунктиром показана расчетная экстраполяция фазового окисла на большие толщины пленки. На кривой 2 за процессом анодного формирования пленки следует процесс катодного восстановления (соответственно I и II).

Можно заключить, что на платиновом аноде в растворах H_3PO_4 , помимо окисных слоев, по-видимому, образуются фазовые пленки солевого характера, оказывающие влияние на кинетику электродных процессов. В пользу этого, кроме упомянутых факторов различия в скоростях формирования пленки и необратимости изменения эллипсометрических характеристик Δ и ψ , говорит и сравнение оптических свойств фазового окисла Pt и пленки, образующейся в H_3PO_4 . На том же рис.2 приведена экспериментальная кривая роста фазового окисла Pt в H_2SO_4 и экстраполированный на большие толщины ход этой зависимости. Таким образом, если бы происходило формирование только фазового окисла, то и наклон и экстремальные точки должны были бы совпасть.

Формирование достаточно толстого фазового образования

солевого характера на поверхности анода является фактором, в значительной мере определяющим характерные особенности в кинетике анодных процессов на платине в фосфорнокислых растворах. Можно полагать, что наличие этой пленки, приводя к изменению прочности связи разряжающихся частиц с поверхностью, влияет на скорость и селективную направленность анодных процессов. Учет этих особенностей представляется важным при рассмотрении закономерностей процессов образования пероксифосфатов, синтезируемых на платине в этой области потенциалов. Полученные с применением изотопа O^{18} данные показывают, что разрядившиеся фосфат-ионы могут вовлекаться при высоких потенциалах в анодные процессы образования O_2 и перфосфата.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.Я.Винников, В.А.Шепелин, В.И.Веселовский, Электрохимия, 9, 552 (1973).
2. Ю.Я.Винников, В.А.Шепелин, В.И.Веселовский, Электрохимия, 9, 649 (1973).
3. Ю.Я.Винников, Канд. диссертация, Москва, 1973.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С КАТОДНЫМ ВНЕДРЕНИЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

И.Г.Киселева, И.А.Авруцкая, Н.Н.Томашова,
Б.Н.Кабанов, М.Я.Фиошин

Институт электрохимии АН СССР
Химико-технологический институт им. Д.И.Менделеева

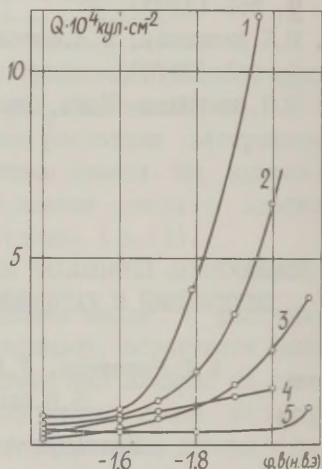
Катодное внедрение щелочных металлов в твердые электроды /1/ при восстановлении органических соединений нельзя рассматривать только как сопутствующий процесс. Известно, что внедрение может приводить к образованию на катоде химически активных интерметаллических соединений, способных взаимодействовать, например, с водой /2/. Следует ожидать взаимодействия этих продуктов и с органическими соединениями. Поэтому

представляет интерес роль продукта катодного внедрения при электровосстановлении органических соединений и взаимосвязь процессов внедрения и электровосстановления.

В данной работе исследовано катодное внедрение в присутствии *n*-оксипропиофенона, бензальгидантоина и индолальгидантоина. Эти соединения были выбраны в связи с тем, что их электровосстановление проводят в щелочных растворах при достаточно отрицательных потенциалах /3, 4/, т.е. в условиях, когда возможно внедрение щелочных металлов. Продукты восстановления упомянутых выше соединений представляют значительный интерес для медицины и ряда областей народного хозяйства. В качестве катодов в этих процессах чаще всего применяют свинец и олово. Закономерности катодного внедрения в эти металлы из водных и неводных растворов в отсутствие способных к восстановлению органических соединений были исследованы ранее /1, 5/.

Рис. I.

Зависимость количества натрия, обнаруживаемого на оловянном электроде, от потенциала катодной поляризации. Время предварительной катодной поляризации - 3 мин., плотность анодного тока $i_a = 1,45 \cdot 10^{-5}$ а/см². 1 - 0,5 М NaClO₄ в диметилформамиде (фон); 2 - фон + 0,2 М пинакона *n*-оксипропиофенона; 3 - фон + 0,44 М индолальгидантоина; 4 - фон + 0,4 М *n*-оксипропиофенона; 5 - фон + 0,32 М бензальгидантоина.

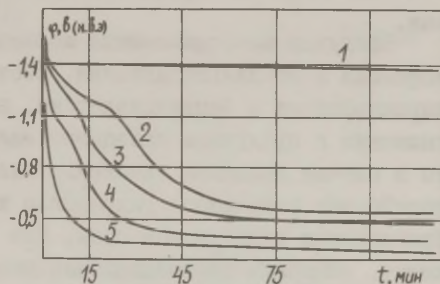


Как видно из рис. I, в присутствии органических соединений количество щелочного металла, обнаруживаемого на электроде после катодной поляризации, оказывается значительно меньшим, чем в их отсутствие. Влияние органических соединений на количество щелочного металла зависит от потенциала, при котором производилось внедрение. Эффект резко возрастает вблизи потенциалов -1,6 + -1,7 в, т.е. в той области потенциалов, которая является оптимальной для восстановления упомянутых выше органических соединений /3, 4/. Следует

подчеркнуть, что в этой же области потенциалов происходит резкое увеличение количества щелочного металла на электроде в отсутствие органических соединений /5/.

Рис.2.

Изменение потенциала оловянного электрода во времени после отключения катодной поляризации. Предварительная катодная поляризация при $k = -2,0$ в, время - 120 мин. I - 0,5 н NaClO_4 в диметилформамиде (фон); 2 - фон + 0,2 М пинакона *n*-оксипропиофенона; 3 - фон + 0,32 М бензилгидантоина; 4 - фон + 0,32 М бензальгидантоина; 5 - фон + 0,4 М *n*-оксипропиофенона.



Уменьшение количества щелочного металла на электроде в присутствии органических соединений может происходить либо за счет конкурирующего электрохимического процесса восстановления этих соединений, либо за счет их непосредственного взаимодействия с продуктами катодного внедрения.

Для выяснения роли продуктов катодного внедрения в процессе восстановления было исследовано взаимодействие интерметаллидов с органическими соединениями в отсутствие катодной поляризации. В каждом опыте электрод предварительно катодно поляризовали в растворе фона в одинаковых условиях. После этого отключали катодный ток, вводили в раствор то или иное органическое соединение и регистрировали изменение потенциала электрода во времени. Как видно из рис.2, в растворе фона потенциал оловянного электрода в течение длительного времени остается постоянным и соответствует равновесному потенциалу интерметаллида, образовавшегося в результате внедрения. В присутствии же исследуемых органических соединений наблюдается быстрый спад потенциала до значений, близких к стационарному потенциалу металла электрода в данном растворе. Аналогичные результаты были получены и для свинцового электрода. Быстрый спад потенциала свидетельствует о наличии взаимодействия органических соединений с про-

дуктами катодного внедрения щелочных металлов в свинец и олово. Следует отметить, что при введении в раствор изоктана потенциал электрода остается таким же, как в растворе фена.

Продукты восстановления исследованных нами *n*-оксипропиофенона и бензальгидантоина, соответственно пинакон -оксипропиофенона и бензилгидантоин, не являются инертными по отношению к продуктам катодного внедрения. Можно полагать, что в случае пинакона *n*-оксипропиофенона происходит взаимодействие фенольного гидроксила и продукта внедрения с образованием динатриевой соли. Для бензилгидантоина, по-видимому, возможно восстановление имеющихся в его молекуле карбонильных групп.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что одним из путей восстановления исследованных соединений является взаимодействие их с продуктами катодного внедрения щелочных металлов. Это согласуется с известным способом восстановления *n*-оксипропиофенона в соответствующий пинакон сплавами свинца со щелочными металлами, полученными термическим путем /6/. Однако нельзя не принимать во внимание и непосредственное электрохимическое восстановление. В этом случае взаимное влияние процессов электровосстановления и катодного внедрения состоит, во-первых, в перераспределении доли тока на каждый из них, в зависимости от условий. Кроме того, катодное внедрение приводит к изменению состояния поверхности электрода, в частности, к сдвигу потенциала нулевого заряда в сторону более отрицательных значений /1/, как это имеет место и в случае амальгам щелочных металлов /7/. При этом, в связи с изменением области потенциалов адсорбции, должны создаваться более благоприятные условия для восстановления исследованных органических соединений.

Л и т е р а т у р а

1. Б.Н.Кабанов, И.И.Астахов, И.Г.Киселева, *Электрохимия*, **8**, 955 (1972).
2. Н.Н.Томашова, И.Г.Киселева, Б.Н.Кабанов, *Электрохимия*, **7**, 438 (1971).
3. И.А.Авруцкая, М.Я.Фиошин, Л.Е.Герасимова, Нгуен ван Тхань, *Электрохимия*, **6**, 81 (1970).

4. Т.Г.Царькова, И.А.Авруцкая, М.Я.Фиошин, Е.П.Крысин, И.И. Губенко, Электрохимия (в печати).
5. И.Г.Киселева, Н.Н.Томашова, И.А.Авруцкая, М.Е.Ниязимбетов, М.Я.Фиошин, Б.Н.Кабанов, Электрохимия (в печати).
6. Патент США 2474216 (1949).
7. В.А.Смирнов, Восстановление амальгамами, Л., Изд-во "Химия", 1970.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗНОМ ЭЛЕКТРОДЕ МЕТОДОМ ФАРАДЕЕВСКОГО ИМПЕДАНСА

В.И.Кичигин, И.Н.Шерстобитова, В.В.Кузнецов
Пермский государственный университет им. А.М.Горького

Путем сопоставления экспериментально определенной частотной зависимости составляющих импеданса железного электрода с рассчитанными частотными характеристиками импеданса вероятной электрической эквивалентной схемы было найдено, что электрической схемой, эквивалентной границе $Fe/O, I-I$ в растворе H_2SO_4 в условиях катодной поляризации *) является схема, приведенная на рис.1, где $C_{дв}$ — емкость двойного слоя, R_1 , R_2 и C_2 — частотнонезависимые параметры (сопротивление раствора электролита не указано). Графоаналитическим методом были определены величины параметров электрической эквивалентной схемы. Типичная зависимость этих параметров от перенапряжения η в случае I в H_2SO_4 приведена на рис.1. При нескольких η величины R_1 , R_2 и C_2 для I в H_2SO_4 были сравнены с соответствующими величинами для 0,3 и 0,1 в H_2SO_4 (таблица).

Эти результаты были использованы для выяснения механизма выделения водорода на железе. Для этого с помощью ЭПРМ

*) Измерения проводились на железе зонной плавки в растворах H_2SO_4 при $20^\circ C$ в интервале потенциалов $-0,25 + -0,50$ в (в.э. в том же растворе) в диапазоне частот 0,31 — 20 кГц. Методика активации электрода описана в [1].

рассчитывались кривые зависимости R_I , R_2 и C_2 от η для двух механизмов катодного выделения водорода (разряд - электрохимическая десорбция и разряд - рекомбинация) при заданных константах скорости k' (k' - значение константы скорости при $\eta = 0$), коэффициентах переноса α и концентрациях ионов водорода C_{H^+} .

Таблица

Влияние концентрации H_2SO_4 на величины параметров эквивалентной схемы для Fe-электрода.

η , в	$C_{H_2SO_4}$, г-экв/л	C_2 , мкф/см ²	R_2 , ом·см ²	R_I , ом·см ²
-0,50	1,0	300	0,23	1,04
	0,3	180	0,68	1,63
	0,1	60	2,13	2,23
-0,45	1,0	130	0,80	1,88
	0,3	50	2,62	2,74
	0,1	35	5,30	3,73

Формулы для расчета были получены в общем виде из кинетических уравнений. В работе Феттера /2/ приведены выражения для составляющих фарадеевского импеданса R_Φ и I/C_Φ для механизма разряд - электрохимическая десорбция, которые, как можно показать, соответствуют эквивалентной схеме на рис.1 при следующих значениях параметров:

$$R_I = -\frac{I}{a_I + a_2}; \quad R_2 = -\frac{(a_1 - a_2)(b_1 - b_2)}{2(a_I + a_2)(a_2 b_I - a_I b_2)};$$

$$C_2 = \Gamma_M F \frac{(a_I + a_2)^2}{(a_I - a_2)(b_I + b_2)},$$

$$\text{где } a_I = \left(\frac{\partial i_1}{\partial \eta} \right)_\theta; \quad a_2 = \left(\frac{\partial i_2}{\partial \eta} \right)_\theta; \quad b_1 = \left(\frac{\partial i_1}{\partial \theta} \right)_\eta; \quad b_2 = \left(\frac{\partial i_2}{\partial \theta} \right)_\eta.$$

Для механизма разряд - рекомбинация нами были получены следующие соотношения:

$$R_I = -I/a_I; \quad R_2 = b_I/a_I b_3; \quad C_2 = \Gamma_M F a_I / b_I,$$

где $b_3 = (\partial i_3 / \partial \theta)$.

Оказалось, что по характеру зависимости параметров схемы от η в области малых и средних η два рассматриваемых механизма в общем случае близки друг к другу, но влияние концентрации C_{H^+} на эти же параметры позволяет различить два указанных механизма, а сопоставление с опытными данными дает основание для вывода, что выделение H_2 на Fe происходит по механизму разряд – электрохимическая десорбция при несколько различных коэффициентах переноса α_1 и α_2 (индексы 1 и 2 относятся к стадиям разряда и электрохимической десорбции, соответственно). Однако измерения импеданса в чистых растворах кислоты не дают информации о замедленности той или иной стадии.

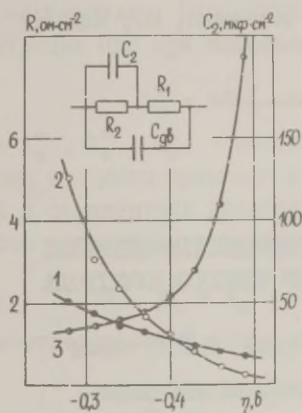


Рис.1.

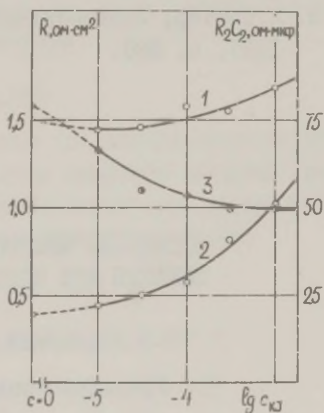


Рис.2.

Рис.1. Электрическая эквивалентная схема границы Fe/ $1N H_2SO_4$ и зависимость ее параметров от перенапряжения: 1 – R_1 ; 2 – R_2 ; 3 – C_2 .

Рис.2. Зависимость параметров эквивалентной схемы от концентрации ионов I^- при $\eta = -0,5$ в $1N H_2SO_4$: 1 – R_1 ; 2 – R_2 ; 3 – R_2C_2 .

Вывод о соотношении скоростей стадий был получен при исследовании влияния адсорбции галогидных ионов на импеданс процесса выделения водорода на Fe. Опыт показывает, что при введении I^- электрическая эквивалентная схема остается прежней, изменяются только величины ее параметров. Экспериментальные данные приведены на рис.2.

Предположив, что адсорбция ионов I^- на железе вызывает только снижение энергии адсорбции атомарного водорода E_{MH} , мы провели расчет зависимости параметров электрической эквивалентной схемы от ΔE_{MH} для механизма разряд-электрохимическая десорбция при разных соотношениях констант скорости. Этот расчет показал, что согласие с опытом при исследованном η получается в случае близких по величине констант \bar{k}_1 , \bar{k}_2 и \bar{k}_3 .

Л и т е р а т у р а

1. И.Н.Шерстобитова, Б.Н.Кабанов, Д.И.Лейкис, Электрохимия, 4, 1228 (1968).
2. К.Феттер, Электрохимическая кинетика, М., Изд-во "Химия", 1967, с. 625.

АДСОРБЦИЯ НЕКОТОРЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ МЕДНОГО ЭЛЕКТРОДА

Л.Н.Кодомской, В.М.Рудой, Н.И.Останин

Уральский политехнический институт

Изучение влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) на процессы, протекающие при растворении и осаждении меди, связано с решением ряда важных технологических проблем. Общепринято, что влияние ПАВ на электродные процессы сводится, в основном, к двум факторам - закрытию части поверхности электрода адсорбированными частицами и изменению ψ_1 -потенциала $/I/$. В то же время есть основания полагать, что определенное влияние на протекание электрохимической реакции оказывает энергетическое состояние поверхности электрода $/2/$.

Одной из задач работы являлось отыскание ПАВ, влияющих на энергетическое состояние поверхности медного электрода и проследить их влияние на процесс ионизации в сернокислом растворе. Выбор ПАВ определялся их способностью изменять

стационарный потенциал, а также известными из литературы их физико-химическими свойствами. В качестве ПАВ были выбраны следующие вещества - диантипирилизметан (Д), диантипирилметан-сульфосоль (ДС), аминотетразол (АТ) и натриевая соль бутыл-нафтилинсульфокислоты (БН), а также сульфанол (С) и тимо-чевина (ТМ).

Снятие потенциодинамических кривых осуществлялось с помощью полярнографа ОН-101 в растворе сернокислая медь (0,708 N) + серная кислота (4 N). Все препараты тщательно очищались. Измерения проводились в атмосфере азота.

Процесс ионизации при сравнительно небольшой поляризации подчиняется теории замедленного разряда. Пользуясь основными представлениями этой теории, можно определить знак ψ_1 -потенциала. Рассмотрим зависимость тока обмена от концентрации ПАВ при ионизации электрода:

$$i_0^0 = zFk_2^0 \exp(-W_a^0/RT) \quad (1)$$

где i_0^0 , W_a^0 , k_2^0 - соответственно ток обмена, энергия активации анодного процесса и константа скорости анодной реакции в стандартных условиях. Энергия активации анодного процесса при любом равновесном потенциале будет равна

$$W_a^D = W_a^0 + \beta zF(\varphi_0 - \varphi_p) \quad (2)$$

и соответствующий этому условию ток обмена равен

$$i_0^D = zFk_2^0 \exp\left[\frac{-W_a^D}{RT} - \beta zF(\varphi_0 - \varphi_p)/RT\right] \quad (3)$$

При введении в раствор ПАВ изменяется энергетическое состояние поверхности электрода и возникает ψ_1 -потенциал. Энергия активации анодного процесса при этом изменится и выражение (2) примет вид

$$W_a^D = W_a^0 + \beta zF(\varphi_0 - \varphi_p') - \psi_1 zF(1 - \beta\psi_1) \quad (4)$$

где $\beta\psi_1$ - изменение коэффициента переноса, обусловленное возникновением ψ_1 -потенциала /2/. Тогда для тока обмена в присутствии ПАВ получим следующее выражение:

$$i_0^D = zFk_2^0 \exp\left\{-\frac{1}{RT}\left[W_a^0 + \beta zF(\varphi_0 - \varphi_p') - \psi_1 zF(1 - \beta\psi_1)\right]\right\} \quad (5)$$

Логарифмируя и объединяя постоянные в константу, имеем

$$\ln i_0^D = k - \beta zF(\varphi_0 - \varphi_p')/RT + \psi_1 zF(1 - \beta\psi_1)/RT \quad (6)$$

где $k = \ln z F k_2^0 - w_a^0 / RT$.

Из уравнения (6) можно рассчитать вклад, вносимый членом $\psi_1 z F (1 - \beta_{\psi_1}) / RT$ в величину тока обмена, а также определить знак ψ_1 -потенциала в каждом случае. Расчет показывает, что для диантипирилметана, его сульфосоли и аминотетразола величина ψ_1 -потенциала больше нуля. Это согласуется с данными по физико-химическим свойствам указанных веществ /3, 4/.

Изучение влияния указанных ПАВ на процесс ионизации медного электрода в условиях замедленной диффузии, в частности, при наступлении анодной пассивности, показало, что введение ПАВ приводит (в случае введения в раствор добавки ДС при всех исследуемых концентрациях) к более быстрому наступлению пассивности и уменьшению так называемого анодного предельного тока в 1,5–2 раза. В то же время при всех исследованных концентрациях введение в раствор добавки БН приводит к увеличению максимального анодного тока в пассивном состоянии. По-видимому, в присутствии ПАВ пересыщение прианодного слоя наступает быстрее за счет ухудшения условий диффузии (добавка ДС). Возрастание максимального анодного тока в случае введения добавки БН и соответствующее увеличение коэффициента переноса указывает на то, что энергетические изменения поверхности электрода под влиянием адсорбированного на нем ПАВ преобладают над непосредственным закрытием поверхности. Кроме того, возможная адсорбция ПАВ на кристаллах сульфата меди, по-видимому, компенсируется отрицательным значением ψ_1 -потенциала для этого ПАВ. Рассмотренные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что влияние ПАВ на анодный процесс сказывается не только в экранировании поверхности и возникновении ψ_1 -потенциала, но и существенным образом в создании условий пересыщения в приэлектродном слое, а также в изменении энергетического состояния поверхности.

При изучении влияния ПАВ на процесс ионизации медного электрода, содержащего примеси благородных металлов, установлено, что поляризационная кривая не отличается от таковой для чистой меди. Однако введение в раствор добавок ПАВ может существенно повлиять на механизм окисления или последующего контактного выделения благородных металлов. Так, было установлено, что ТМ образует комплексное соединение с иона-

ми серебра в присутствии избытка ионов меди, что приводит к смещению равновесного потенциала серебра в электроотрицательную область и затруднению электрохимического разряда ионов серебра при его контактном выделении. Известно /5,6/, что не все серебро при анодном растворении медного электрода находится в растворе в виде химических соединений с халькогенидами. Некоторая часть серебра присутствует в электролите в виде коллоидных частиц, имеющих в кислом растворе положительный заряд. Введение в электролит анионактивной добавки сульфанола приводит к изменению электрокинетического потенциала, уменьшению смачиваемости частиц серебра, что способствует их осаждению. Изучение влияния ПАВ на размер образующихся частиц седиментационным методом и анализ дифференциальных кривых распределения показало, что введение в электролит указанных ПАВ (С и ТМ) приводит к укрупнению частиц.

Л и т е р а т у р а

1. А.Н.Фрумкин, Б.С.Багоцкий, Э.А.Иофа, Б.Н.Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, М., 1952.
2. А.И.Левин, В.М.Рудой, Л.А.Крючков, Л.М.Грязнухина, Электрохимия, 2, 914 (1966).
3. В.П.Живописцев и др., Труды комиссии по аналитической химии, 14, 133 (1963).
4. В.П.Шипанов, Канд.диссертация, Свердловск, 1966.
5. D.Grauman, C.Fischer-Bartelk, D.Schab, Neue Hütte, 17, 71 (1972).
6. L.Pajdowski, S.Krzewska, Pr.nauk.Inst.chem.niorgan. metalurg.pierwiastrzadkich PWR, № 17, 155 (1973).

ВНЕШНЕСФЕРНЫЕ И ВНУТРИСФЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СТАДИИ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

В.И.Кравцов

Ленинградский государственный университет им. А.А.Жданова

В современной электрохимической кинетике большое внимание уделяется выяснению характера взаимодействия с электродом электрохимически активных частиц, непосредственно участвующих в электрохимической стадии. Удобным объектом для решения этого вопроса являются электродные реакции комплексов металлов, о составе и устойчивости которых имеются обширные сведения. По аналогии с гомогенными реакциями электронного переноса различают внешнесферные и внутрисферные механизмы электрохимических стадий /1-3/. Если поверхностные атомы металлического электрода отделены от внутрисферных лигандов электрохимически активного комплекса (ЗАК) одним или несколькими лигандами (в том числе частицами растворителя), то имеет место внешнесферный механизм. Если поверхностные атомы металла непосредственно связаны с внутрисферными лигандами электрохимически активного комплекса, либо с его центральным ионом, то реализуется внутрисферный механизм. Двум последним случаям отвечают соответственно мостиковый и немостиковый внутрисферные механизмы.

Для внешнесферных механизмов преимущественно характерны электростатические взаимодействия между реагирующими формами в переходном состоянии, а для внутрисферных — специфические донорно-акцепторные взаимодействия. Однако при внешнесферных механизмах, как и при образовании внешнесферных комплексов в объеме раствора /4, 5/, могут иметь место специфические взаимодействия между формами, образующими переходное состояние стадии электронного переноса.

Однозначным доказательством внутрисферного механизма гомогенных реакций электронного переноса является наблюдаемый одновременно с переносом электрона перенос мостикового лиганда от исходной инертной окисленной формы к образующейся инертной окисленной форме. Это имеет место, например, при восстановлении инертных комплексов Co(III) лабильными иона-

ми Cr^{2+} /I, 6/. Подобный подход, основанный на анализе состава образующихся инертных комплексов, использован для доказательства внутрисферного механизма электроокисления Cr^{2+} на ртутном электроде (мостиковые лиганды - хлорид-, бромид- /7-9/ и роданид-ионы /10/).

Заключение о механизме электрохимических стадий электродных реакций комплексов металлов может быть сделано на основании следующих критериев /2, 3/:

1. Влияние строения двойного электрического слоя на кинетику электродной реакции. При внешнесферном механизме в уравнении Фрумкина /II/ следует использовать значения ψ_1 -потенциала, рассчитанные для внешней плоскости Гельмгольца или больших расстояний от поверхности электрода.

2. Подвижность внутрисферных лигандов. Если скорость замещения внутрисферных лигандов в реагирующем комплексе и частиц, непосредственно адсорбированных на электроде, мала по сравнению со скоростью электрохимической стадии, то это свидетельствует в пользу внешнесферного механизма.

3. Влияние материала электрода. При внутрисферном механизме кинетические параметры электрохимической стадии должны в большей степени зависеть от материала электрода, чем при внешнесферном механизме.

4. Энтропия активации. При внешнесферном механизме должны наблюдаться более отрицательные значения энтропии активации, чем при внутрисферном механизме (при прочих равных условиях).

Исправленные тафелевские зависимости (ИТЗ) процессов электровосстановления комплексов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на электродах из разных материалов (кадмий, свинец, индий) в области высоких отрицательных зарядов совпадают /12/, что, наряду с другими данными /13/, свидетельствует о внешнесферном механизме электрохимической стадии. Внешнесферная электрохимическая стадия, очевидно, имеет место при перезарядке инертных комплексов MnO_4^- и MnO_4^{2-} /14/. Об этом свидетельствуют большие значения гетерогенной константы скорости k_a (табл. I), наблюдаемые при равновесном потенциале системы MnO_4^{2-} , MnO_4^- (0,610 в в I M NaOH относительно н.в.э.), в области которого поверхность электрода (по крайней мере платинового) покрыта мало подвижными атомами кислорода. В пользу внешнесферного механизма свидетельствует и небольшое влияние материала электрода на

кинетические параметры электрохимической стадии в системе MnO_4^- , MnO_4^{2-} (табл. I).

Близкие значения k_s , полученные при перезарядке на ртутном и платиновом электродах трисэтилендиаминовых комплексов кобальта (табл. I), свидетельствуют в пользу внешнесферного механизма электрохимической стадии.

Таблица I

Электродные реакции, включающие внешнесферную электрохимическую стадию (α - коэффициент переноса катодного процесса).

Реакция	Электрод	Раствор	k_s , см/сек	α	t°C	Ссыл- ка
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Cd, In, Pb (высокие отрицательные заряды)	10^{-3} M $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$		0,23		/I2/
$\text{MnO}_4^- + e \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	Pd	1M NaOH	$6,4 \cdot 10^{-3}$	0,30	20°	/I4/
	Pt	"	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,30		
	Au	"	$8 \cdot 10^{-3}$	0,35		
	графит	"	$2 \cdot 10^{-2}$	0,25		
$\text{Co}(\text{en})_3^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}(\text{en})_3^{2+}$	Hg	1M NaClO_4	$9 \cdot 10^{-2}$	-	19°	/I5/
	Pt	1M en	$2,9 \cdot 10^{-2}$	-	25°	/I6/

Скорости приведенных в таблице I электродных реакций, протекающих без изменения состава внутренней координационной сферы, определяются процессами реорганизации внешней координационной сферы и строением двойного электрического слоя, а в случае системы Co(III) , Co(II) , вероятно, и перестройкой электронной структуры внутрисферного комплекса, связанной с переходом низкоспинового комплекса трехвалентного кобальта в высокоспиновой комплекс двухвалентного кобальта /I7/.

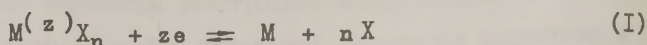
Реорганизация внешней сферы, по-видимому, определяет скорость электрохимической стадии при перезарядке анионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ на положительно заряженной поверхности платины /I8/ и золота /I9/ и наблюдаемое возрастание гетерогенной константы скорости k_s в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ (в

I М растворах хлоридов). Последний эффект, очевидно, нельзя связывать с "катионными мостиками", образование которых предполагается при отрицательных зарядах поверхности электродов /12, 13/. Поскольку катионы щелочных металлов образуют в растворе с анионами $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ преимущественно контактные ионные пары, а с $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ неконтактные ионные пары /4/, то на основании принципа Франка-Кондона следует ожидать, что в электрохимической стадии будут участвовать частицы окисленной и восстановленной формы с одинаковой структурой внешней координационной сферы. Относительное содержание таких частиц должно возрастать в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$, что, по-видимому, и определяет возрастание k_s . Наблюдаемое с системой $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ при возрастании концентрации KF до 3 М увеличение k_s , которое нельзя объяснить простым γ_1 -эффектом /19/, вероятно, обуславливается увеличением концентрации электрохимически активных контактных ионных пар вида $(\text{K}^+)_1 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

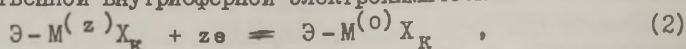
Внешнесферный механизм может иметь место и при наличии внутрисферных химических стадий, предшествующих электрохимической стадии. Так значения тока обмена и коэффициента переноса системы FeSal_2^- , Fe^{2+} на электродах из платины, ртути и стеклогуглерода практически совпадают /20/, что свидетельствует о внешнесферном механизме электрохимической стадии, в которой участвуют моносалицилатные комплексы трех- и двухвалентного железа /21/.

Электрохимические стадии электродных реакций комплексов металлов, в ходе которых состав внутренней сферы не изменяется, могут быть и внутрисферными. Это, по-видимому, имеет место при перезарядке триоксалатных комплексов железа, о чем свидетельствует значительная зависимость гетерогенной константы скорости k_s от материала электрода. Для системы $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ с ртутным электродом получено $k_s = 1,29$ см/сек (I М $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 25°C) /22/, а с электродами из серебра, золота и платины соответственно 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-3}$ и $9 \cdot 10^{-3}$ см/сек (0,5 М $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 20°C) /23/.

Обоснованные заключения о механизме электрохимических стадий могут быть сделаны при сопоставлении кинетических параметров катодного и анодного процессов, протекающих при электроосаждении и анодном растворении металлов в комплексных электролитах /24/. Рассмотрим электродную реакцию



с единственной внутрисферной электрохимической стадией



в которой участвуют специфически адсорбированные на электроде комплексы, образующиеся из преобладающих в системе форм $M^{(z)}X_n$ и M в результате обратимых предшествующих химических стадий (Θ – электрод). При небольшой степени заполнения поверхности электрода ЭАК анодный и катодный процессы должны иметь целочисленные порядки по лиганду (k и $k-n$ соответственно). Это имеет место у электродных реакций, приведенных в таблице 2 (α' и β' – кажущиеся коэффициенты переноса катодного и анодного процессов, 25°C).

Таблица 2

Электродные реакции, включающие внутрисферные электрохимические стадии.

Реакция	k	α'	β'	Ссылка
$Zn(P_2O_7)_2^{6-} + 2e \rightleftharpoons Zn(Hg) + 2P_2O_7^{4-}$	1	0,62	1,26	/25/
$Zn(NH_3)_1^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn(Hg) + i NH_3$ ($i = 3,4$; $\Delta\varphi \geq 50$ мВ)	2	1,10	0,80	/26/
$Pb(P_2O_7)_2^{6-} + 2e \rightleftharpoons Pb(Hg) + 2P_2O_7^{4-}$	1	0,80	1,18–1,28	/27/
$Au(CN)_2^- + e \rightleftharpoons Au + 2CN^-$	1	0,50	0,45	/28,29/
$PdCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pd + 4Cl^-$	2	0,84	0,84	/30/
$PdBr_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pd + 4Br^-$	2	0,82	0,82	/31/

Близость суммы $\alpha' + \beta'$ у первых четырех систем в таблице 2 к числу электронов, участвующих в суммарной реакции, свидетельствует об отсутствии заметной зависимости концентрации ЭАК от потенциала электрода, либо о наличии взаимно компенсирующих противоположных эффектов /24/. Значительное отклонение от 2 суммы $\alpha' + \beta'$ у системы $PdX_4^{2-}/Pd(X-Cl, Br)$, вероятно, связано с зависимостью концентрации ЭАК от потенциала электрода. Вывод о внутрисферном механизме электрохимической стадии процесса восстановления комплексов $PdCl_4^{2-}$ и $PdBr_4^{2-}$ подтверждается резким уменьшением скорости электровосстановления указанных комплексов при переходе от палла-

диевого электрода к ртутному капельному /32/.

Заклучения о механизме электрохимических стадий в некоторых случаях могут быть сделаны на основании сопоставления констант скорости сходных гомогенных и гетерогенных реакций электронного переноса /I, I7, 33/. Сделан вывод /33/, что при подобных сопоставлениях не следует вносить поправки на ψ_1 -эффект в константы скорости гетерогенных реакций электронного переноса.

Л и т е р а т у р а

- I. W.L.Reynolds, R.W.Lumry, Mechanisms of Electron Transfer, New-York, The Ronald Press Comp., 1966.
2. В.И.Кравцов, Электрохимия, 6, 275 (1970).
3. В.И.Кравцов, Докторская диссертация, Ленинград, 1971.
4. В.Е.Миронов, Успехи химии, 35, 1102 (1966); 39, 703 (1970).
5. М.Бек, Химия равновесий реакций комплексообразования, М., Изд-во "Мир", 1973.
6. H.R.Taube, Advances in Inorg.Chem. and Radiochem., Ed. H.J.Emeleus, A.G.Sharpe, New York, Acad.Press, I, 1959, p.1.
7. D.A.Aikens, J.W.Ross, J.Phys.Chem., 65, 1213 (1961).
8. J.C.Jones, F.C.Anson, Analyt.Chem., 8, 195 (1964).
9. J.J.Ulrich, F.C.Anson, Inorg.Chem., 8, 195 (1969).
10. D.J.Barclay, E.Passeron, F.C.Anson, Inorg.Chem., 9, 1024 (1970).
11. A.Frumkin, Z.physik.Chem., A 164, 121 (1933).
12. А.Н.Фрумкин, С.И.Кулановская, Н.В.Федорович, Электрохимия, 10, 837 (1974).
13. Н.В.Федорович, Автореферат докт.диссертации, Москва, 1968.
14. R.Thiele, R.Landsberg, Z.physik.Chem., 236, 261 (1967).
15. M.A.Laitinen, J.E.B.Randles, Trans.Faraday Soc., 51, 54 (1955).
16. H.Bartelt, M.Skilandat, J.Electroanalyt.Chem., 23, 407 (1969).
17. Ф.Басоло, Р.Пирсон, Механизмы неорганических реакций, М., Изд-во "Мир", 1971.
18. K.D.Schleinitz, R.Landsberg, G.V.Lewis of Menar, J.Electroanalyt.Chem., 28, 287 (1970).
19. P.Bindra, H.Gerischer, L.M.Peter, J.Electroanalyt.Chem., 57, 435 (1974).
20. Л.В.Ивойлова, В.И.Кравцов, VI Всесоюзное совещание по полярографии. Тезисы докладов, Рига, 1975.

21. В.И.Кравцов, В.А.Шаблина, Электрохимия, 10, 1410 (1974).
22. F.Van Der Pol, M.Sluyters-Rehbach, J.H.Sluyters, J.Electroanalyt.Chem., 45, 377 (1973).
23. J.E.B.Randles, K.W.Somerton, Trans.Faraday Soc., 48, 937 (1952).
24. В.И.Кравцов, Электрохимия, 9, 1702 (1973).
25. С.Furlani, A.Furlani, Ricerca scient., 32(II-A), 411 (1962).
26. А.И.Молодов, В.В.Лосев, Электрохимия, 1, 149 (1965).
27. А.Г.Стромберг, Л.Н.Попова, Электрохимия, 4, 39 (1968).
28. K.J.Cathro, D.F.A.Koch, J.Electrochem.Soc., 111, 1416 (1964).
29. J.A.Harrison, J.Thompson, J.Electroanalyt.Chem., 40, 113 (1972).
30. В.И.Кравцов, М.И.Зеленский, Электрохимия, 2, 1138 (1966).
31. В.И.Кравцов, М.И.Зеленский, Вестник ЛГУ, № 22, 27 (1966).
32. В.И.Кравцов, И.И.Шерешевская, Электрохимия, 7, 99, 618 (1971).
33. J.F.Endicott, R.R.Schroeder, D.H.Chidester, D.R.Ferrier, J.Phys.Chem., 77, 2579 (1973).

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ И ЛИГАНДА НА КИНЕТИКУ РАЗРЯДА ИОНОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

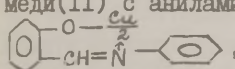
В.В.Кузнецов, В.П.Григорьев, Л.Г.Боженко, С.С.Кучеренко,
О.В.Федорова, С.П.Шпанько

Ростовский государственный университет
НИИ физической и органической химии РГУ

На основе линейности свободных энергий (ЛСЭ) /1/ установлена количественная связь некоторых параметров электрохимического разряда ионов металлов (скорость процесса i , сдвиг потенциала $\Delta \varepsilon$, эффективная энергия активации процесса $A_{эф}$ и др.) с особенностями их электронного строения, молекулярной структуры ПАВ, лиганда, хелата и растворителя в пределах реакционной серии (РС) соединений.

К исследованию привлечены поляризационные, кинетические, адсорбционные, спектральные и магнетохимические измерения, методики которых и соответствующие расчеты описаны в /2-6/.

На примере разряда внутрикислородных соединений (ВКС) меди(II) с анилами о-оксиальдегидов, общей формулой



, в электролитах на основе РС кетонов рассматривается серия соединений типа $M \dots Y - X$, где Y - реакционный центр молекулы растворителя, X - варьируемый заместитель R , M - ион металла. В соответствии с принципом ЛСЭ, эффект растворителя на параметры процесса оценивался величиной суммарной константы z растворителя, характеризующей его основность, размеры молекулы и диэлектрические свойства /7/

$$z = 3\sigma^{\text{ж}} + 0,1 E_{\text{с}} + 9f(\epsilon) \quad (I)$$

где $\sigma^{\text{ж}}$ и $E_{\text{с}}$ - соответственно индукционная и стерическая константа Тафта; $f(\epsilon) = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ - функция диэлектрической проницаемости растворителя.

Отсутствие корреляции между $\Delta\epsilon$ и z (рис. I, A) свидетельствует о том, что учет только координирующих и сольватирующих свойств растворителя в объеме электролита недостаточен для описания катодного разряда ионов в органических электролитах. По-видимому, определяющую роль в изученных системах играет адсорбция лиганда на поверхности металла. Действительно, на опыте (рис. I, A) наблюдается линейная взаимосвязь между $\Delta\epsilon$ и величиной Θ , рассчитанной по данным измерения емкости двойного слоя /5/. В случае, если возникающее при этом торможение электродного процесса обусловлено в основном двумя факторами: изменением ψ' -потенциала и сокращением активной поверхности металла $(1 - \Theta)$, связь между потенциалом электрода ϵ и величиной тока i описывается уравнением

$$\epsilon + \psi' = a - b \lg i / (1 - \Theta) \quad (2)$$

Применяя принцип ЛСЭ, в соответствии с /6/ для РС изученных лигандов можно показать, что

$$\epsilon + \psi' = \rho b \quad (3)$$

$$\lg i = \rho b \quad (4)$$

На рис. 2 а, б представлены $\wedge(\nu)$ -образные зависимости $\Delta\epsilon$ и $\lg i$ от b - констант Гаммета. Полагая, в соответствии с /8/, что при $0 < \Theta < 1$ о характере изменения ψ' -потенциала

ла в присутствии органического лиганда с известным приближением можно судить по изменению температурного коэффициента γ_t поляризации катода, на опыте отмечена линейная корреляция $\gamma_t - \sigma$ (рис.2, в). Характер найденных зависимостей согласуется с принципом ЛСЭ и свидетельствует о конкуренции электронных эффектов R на параметры процесса в целом.

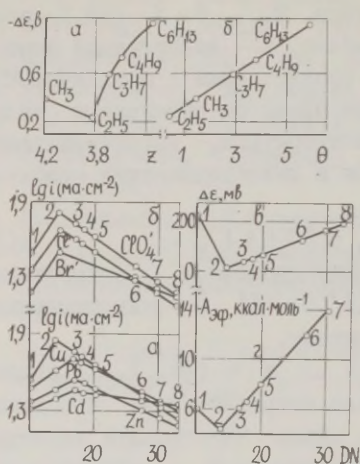


Рис.1.

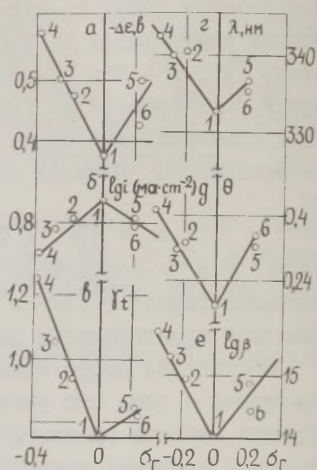


Рис.2.

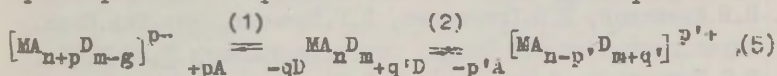
Рис.1. А) Зависимость катодной поляризации $\Delta \epsilon$ ВКС Cu(II) от константы растворителя z (а) и величины θ (б) для кетонов. Б) Зависимость от донорного числа DN растворителя (а) $\lg i$ разряда ионов Pb(II) , Zn(II) , Cd(II) и Cu(II) (ацетат-ион, $\text{C}_{\text{Mz}^+} = 0,5$ г-ион/л, $\Delta \epsilon = 100$ мВ); (б) $\lg i$ разряда ионов Cu(II) (перхлорат, хлорид- и бромид-ионы); (в) поляризации катода $\Delta \epsilon$ (перхлорат-ион, $\text{D}_{\text{K}} = 50$ ма/см²); (г) эффективной энергии активации $\text{A}_{\text{эф}}$ (перхлорат-ион, $\Delta \epsilon = 200$ мВ); 1 - уксусный ангидрид; 2 - ацетонитрил; 3 - ацетон; 4 - вода; 5 - тетрагидрофуран; 6 - диметилформамид; 7 - диметилсульфоксид; 8 - пиридин.

Рис.2. Зависимость от σ -констант R в молекулах ВКС Cu(II) : (а) поляризации катода $\Delta \epsilon$ ($i = 5$ ма/см²); (б) $\lg i$ разряда хелата меди ($\Delta \epsilon = 600$ мВ); (в) температурного коэффициента поляризации катода; (г) длины волны λ ; (Д) величины θ ; (е) логарифма константы устойчивости ВКС $\lg \beta$. Растворитель - метилэтилкетон, $\text{c}_{\text{хел}} = 10^{-2}$ М. R = H(I), п- CH_3 (2), п- OCH_3 (3), п- OH (4), п- Cl (5), п- Br (6).

В согласии с /3/, наличие излома на графиках указывает на изменение природы адсорбционной связи "металл-лиганд" при $\delta = 0$: введение в молекулу адсорбата нуклеофильных ($\delta < 0$) и электрофильных ($\delta > 0$) R соответственно повышает роль δ - и π -связывания. Отражением этого является (1) увеличение подвижности π -электронов сопряженных связей, характеризуемой величиной длины волны λ К-полосы в спектре соответствующего лиганда (рис.2,г), (2) усиление, в согласии с /2/, адсорбируемости анила на металлической поверхности, оцениваемой величиной θ (рис.2,е), а также (3) упрочнение самого хелатного цикла, о чем свидетельствует увеличение логарифма констант устойчивости $\lg \beta$ изученных ВКС Cu(II) (рис.2,д) с ростом $|\delta|$.

В РС, где варьируемым фактором является апротонный п-донорный растворитель, количественная оценка его влияния на разряд ионов переходных и непереходных металлов осуществлялась в шкале донорных чисел в интервале $\text{DN} = 10 - 30$. Согласно рис.1,Б, величины $\lg i$, ΔE , $A_{\text{эф}}$ линейно коррелируются с DN . Чувствительность ρ величины $\lg i$ к DN является функцией природы металла и конкурирующего аниона и растет с увеличением донорной силы лиганда и прочности образуемого металлокомплекса. Для изученных систем порядок увеличения ρ следующий: $\text{Cd} < \text{Zn} < \text{Pb} < \text{Cu}$; $\text{CH}_3\text{COO}^- < \text{ClO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$.

В согласии с координационной моделью Драго-Гутмана /9/, в растворе и на поверхности металла имеет место равновесие



где M - ион металла, A - конкурирующий анион, D - донорный растворитель.

Преимущественное протекание реакции по стадиям (1) или (2) и, как следствие, характер формирующихся комплексных частиц определяется относительными донорными свойствами молекул растворителя и конкурирующего аниона. Одной из возможных причин наличия максимума на $\lg i$, DN -кривой может быть установление в электролите со сравнимыми донорными свойствами растворителя и аниона подвижного равновесия, характеризующегося одновременным протеканием реакции по стадиям (1) и (2) с соизмеримыми константами равновесия /10/. Получаемые из таких электролитов гальванические осадки порошко-

образны и имеют плохую адгезию к основному металлу. С ростом DN растворителя увеличивается адгезия и блеск покрытий. Согласно рис. 1Б, г, с ростом DN изменяется природа поляризации разряда ионов меди: преимущественный диффузионный контроль в ацетонитриле ($A_{эф} = 4,3$ ккал/моль) сменяется активационным в диметилсульфоксиде ($A_{эф} = 14,0$ ккал/моль).

Осциллополярграфическое исследование катодной поляризации позволило установить линейную зависимость величины пиковых токов, характеризующих разряд ионов меди и свинца в p -донорных растворителях от скорости наложения потенциала. Такой эффект, как известно, обусловлен адсорбцией деполяризатора. Подтверждением адсорбции разряжающихся комплексных частиц "ион металла - растворитель" являются такие данные, полученные температурно-кинетическим методом на вращающемся дисковом катоде для случая разряда ионов свинца в органических электролитах /4/.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.А. Жданов, В.И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростов-на-Дону, Изд. РГУ, 1966.
2. В.П. Григорьев, В.В. Кузнецов, В.В. Экилик, О.Е. Шелепин, Ж. прикл. химии, 42, 804 (1969).
3. В.В. Кузнецов, В.П. Григорьев, О.А. Осипов, Защита металлов, 6, 587 (1970); Ж. прикл. химии, 45, 346 (1972).
4. В.В. Кузнецов, В.П. Григорьев, С.П. Шпанько, Л.Г. Боженко, Защита металлов, II, № 3 (1975).
5. В.В. Кузнецов, В.П. Григорьев, Л.Г. Боженко, Изв. Сев. Кавк. научн. центра высшей школы, сер. естеств. наук, 3, №2 (1975).
6. В.П. Григорьев, В.В. Экилик, В.В. Кузнецов, О.А. Осипов, Изв. Сев. Кавк. научн. центра высшей школы, сер. естеств. наук, 2, 19 (1974).
7. H.B. Chapman, J.R. Lee, J. Shorter, J. Chem. Soc., 86, 769 (1959).
8. М.А. Лошкарев, Ю.Д. Грудзенко, Электрохимия, 10, 1513 (1974).
9. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, М., Изд-во "Мир", 1971.
10. В.П. Григорьев, В.В. Кузнецов, О.А. Осипов, Л.Г. Боженко, С.С. Кучеряко, С.П. Шпанько, Материалы XV-ой международной конф. по координ. химии, т. 2, М., 1973, с. 683.

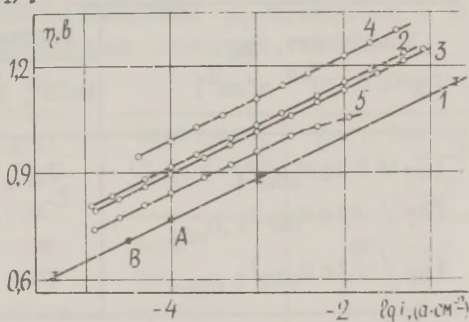
ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА КАДМИИ

Ю.А.Кукк, Н.П.Круузе, В.Э.Паст

Тартуский государственный университет

Изучение механизма и кинетических закономерностей катодного выделения водорода (КВВ) на кадмии представляет как теоретический /1/, так и значительный практический /2/ интерес. Однако, как показывает анализ литературных данных /3/, перенапряжение водорода (η) на кадмии в последнее время систематическому исследованию не подвергалось, а результаты ранних работ весьма противоречивы. Очевидно, это обстоятельство связано со сложной временной зависимостью η на Cd в растворах кислот, а также установлением аномально большого наклона поляризационной кривой кадмия в щелочной среде. Такого рода осложнения при выяснении механизма КВВ на электродах из легкоплавких металлов часто имеют экспериментальную природу. В настоящей работе представлены данные об определении η (при 22°C) на выглаженном оплавлением кадмиевом (Кд-000) электроде /4/.

Рис. Перенапряжение η водорода на кадмии: 1 - 0,1 - 1 N HClO₄, H₂SO₄, HCl; 2 - 1N NaOH; 3 - 1N KOH; 4 - 0,12 N KOH; 5 - 0,35 N Ba(OH)₂.



Как видно из рисунка, перенапряжение КВВ на Cd в растворах кислот (HClO₄, HCl, H₂SO₄) и щелочей [NaOH, KOH, Ba(OH)₂] в широком интервале плотностей поляризующего тока i подчиняется уравнению Тафеля. Угловой коэффициент γ постоянен и равен величине коэффициента $2,3RT/\alpha F$ при значениях $\alpha = 0,50 \pm 0,02$ для кислоты и $\alpha = 0,50 \pm 0,01$ для щелочной среды. Значение постоянной η_0 в уравнения Тафеля не изменяется при снятии поляризационных кривых кадмия в подкис-

ленных или подщелоченных растворах солей Na^+ , K^+ , Cs^+ и Ba^{2+} .

Параллельно проводилось изучение состояния поверхности кадмия методом измерения осциллографических кривых спада потенциала после выключения поляризующего тока. Оно показало, что в процессе КВВ на электроде не накапливаются электрохимически активные промежуточные продукты в количестве, достаточном для определения данным методом.

Из рисунка следует, что η на Cd в 0,1–1 N растворах хлорной, серной и соляной кислот совпадает. Это указывает на отсутствие проявляющей через изменение η специфической адсорбции анионов ClO_4^- , SO_4^{2-} и Cl^- на Cd при изученных катодных потенциалах.

В таблице I даны экспериментальные значения производных η на Cd по общей концентрации ($c_{\text{общ}}$, N) и составу (щелочь + соль с одноименным катионом) щелочного раствора при $i = 1 \cdot 10^{-3}$ а/см². Легко убедиться в том, что эти данные хорошо согласуются с выводами теории замедленного разряда протона из молекулы воды на отрицательно заряженном электроде /5/.

Таблица I

Коэффициент, в ($i = 1 \cdot 10^{-3}$ а/см ²)	Раствор ($c_{\text{общ}} = 0,1 - 1 \text{ N}$)		
	NaOH, KOH	Ba(OH) ₂	KOH + KCl CsOH + CsCl
$(\partial \eta / \partial \lg c_{\text{общ}})_i$	-0,11	-0,08	-
$(\partial \eta / \partial \lg c_{\text{ОН}^-})_{i, c_{\text{общ}}}$	-	-	-0,06
$(\partial \eta / \partial \lg c_{\text{общ}})_{i, c_{\text{ОН}^-}}$	-	-	-0,05

Учитывая вышеизложенное можно заключить, что процесс КВВ на Cd протекает по механизму замедленного разряда ионов гидроксония в кислой среде и протонов из молекул воды в сильнощелочной среде. Судя по значению константы a (1,24 в в растворах кислот и 1,37 в в 1 N KOH), область одинакового участия ионов гидроксония и молекул воды в процессе КВВ на кадмии ориентировочно находится при pH ~ 9, что соответствует аналогичным данным для жидкого галлиевого /6/ и оловянного /7/ электродов. Само значение константы a показы-

вает, что η на Cd заметно ниже, чем на Hg, что вполне согласуется и с данными работы /8/, согласно которой η на амальгаме кадмия ниже, чем на Hg.

Если механизм КВВ на Cd можно считать установленным, то все же возникает вопрос в связи с тем, что η , $\lg i$ -кривые, представленные на рисунке, в случае растворов кислот охватывают потенциал нулевого заряда ($\varphi_{\varepsilon=0}$) электрода: точка А для I N раствора и точка В для О, I N раствора. ($\varphi_{\varepsilon=0}$ для выглаженного оплавлением Cd, согласно нашим данным, близок к $-0,77$ в н.в.э.). Имея в виду значительное изменение φ_0 -потенциала электрода с изменением потенциала в области $\varphi_{\varepsilon=0}$ можно было бы ожидать появления тенденции к уменьшению наклона η , $\lg i$ -кривой в области $\varphi_{\varepsilon=0}$, которое должно быть больше выражено в более разбавленных растворах кислот. Хотя воспроизводимость значений η при низких i несколько хуже (рис.), упомянутой тенденцией полученные нами данные не показывают. Можно предположить, что при этом сказываются способность кадмия, как и галлия /9/, значительно хемосорбировать воду, что вызывает появление дополнительного скачка потенциала в двойном слое, частично скомпенсирующего указанное выше изменение φ_0 -потенциала, или же меньшее по сравнению с ожидаемым изменение φ_1 -потенциала в области $\varphi_{\varepsilon=0}$ в более разбавленных растворах.

В табл.2 приведены потенциалы КВВ на Cd в щелочных растворах ($c_{\text{общ}} = 0,30N$), содержащих катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Ba^{2+} , при $i = 1 \cdot 10^{-3}$ а/см². Как видно из этих данных, указанные катионы обладают специфическим воздействием на η на Cd в щелочной среде, количественно согласующимся с имеющимися ранее

Таблица 2

Электролит ($c_{\text{общ}} = 0,3 N$)	φ , в (н.в.э.) при $i = 1 \cdot 10^{-3}$ а/см ²
NaOH	-2,12
KOH	-2,105
KCl+KOH	-2,105
CaCl+CaOH	-2,04
Ba(OH) ₂	-1,99

данными о воздействии на разряд протона из молекул воды катионов щелочных металлов на олове /10/ и катиона Ba^{2+} на насыщенной амальгаме индия /11/, галлия /12/ и олове /10/. Можно считать, что в данном специфическом воздействии катионов существенная роль принадлежит локальным изменениям плотности силовых линий на разряжающейся молекуле в прилегающей к

электроду слое воды при наличии в двойном слое различных по размеру, зарядности и поляризуемости катионов.

Следует отметить большое сходство в катодном поведении выплавленных оплавлением кадмиевых и оловянных электродов выплавленных оплавлением кадмиевых и оловянных электродов высокой чистоты. Кинетические закономерности и механизм выделения водорода на Cd и Sn одинаковы. Перенапряжение водорода на Cd при равных условиях в кислой среде на несколько десятков, а в щелочной среде на 70 мВ выше, чем на Sn /10, 13/.

Л и т е р а т у р а

1. L.Krishtalik, *Advances in Electrochem. and Electrochem. Eng.*, vol.7, Ed. P.Delahay, N.Y., London, Sydney, Toronto, Interscience, 1970, p.283.
2. P.C.Milner, U.B.Thomas, *Advances in Electrochem. and Electrochem. Eng.*, vol.5, Ed. Ch.W.Tobias, N.Y., London, Sydney, Interscience, 1967, p.1.
3. Ю.Кукк, Н.Круузе, Э.Хейн, В.Паст, Уч.зап.Тартуского гос. ун-та, в печати.
4. У.Палым, В.Паст, Р.Пуллеритс, Уч.зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 63 (1968).
5. A.Frumkin, *Advances in Electrochem. and Electrochem. Eng.*, vol.1, Ed. P.Delahay, N.Y., London, Interscience, 1961, p.65.
6. К.Сабо, И.А.Багоцкая, ДАН СССР, 156, 420 (1964); Е.Н.Потапова, И.А.Багоцкая, *Электрохимия*, 5, 1007 (1969).
7. Ю.Кукк, Канд.диссертация, Тарту, 1972.
8. К.Б.Хлыстова, Канд.диссертация, Ярославль, 1972.
9. И.А.Багоцкая, Е.А.Потапова, *Электрохимия*, 7, 1849 (1971).
10. Ю.А.Кукк, В.Э.Паст, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, II. Материалы симпозиума, Тарту, 1970, с.216.
11. И.П.Гладких, В.Н.Коршунов, *Электрохимия*, 5, 1102 (1969); 9, 250 (1973).
12. И.А.Багоцкая, Е.Н.Потапова, *Электрохимия*, 5, 1465 (1969).
13. Ю.А.Кукк, С.И.Суурман, В.Е.Паст, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III. Материалы симпозиума, Тарту, 1972, с. 143.

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ АНИОНОВ НА КИНЕТИКУ РАЗРЯДА МЕДИ

Т.И.Лежава, К.Г.Меладзе, Б.В.Цанавა

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГрузССР

В ряде работ /1-3/ отмечалось о роли адсорбции галогидных и роданид-ионов в кинетике разряда ионов металлов. В /1, 2/ было показано, что образование в адсорбционном слое промежуточных комплексов ионов металла с анионами галогидов или роданид-ионами может привести к значительному увеличению скорости разряда за счет переноса электронов через лиганды-мостики. Однако, следует отметить, что участие анионов в процессе разряда в некоторых случаях может быть более глубоким вплоть до коренного изменения механизма процесса электроосаждения.

В данной работе приводятся результаты исследования кинетики электроосаждения меди в присутствии малых количеств различных анионов. Исследование проводилось гальваностатическими периодическими импульсами тока и гальванодинамическим методом снятия поляризационных кривых. Электродом служил торец платиновой проволоки ($d = 2,1$ мм), запресованной в тефлон. Перед каждым опытом платиновый электрод покрывался медью из того же раствора.

При изучении кинетики электроосаждения меди гальваностатическими периодическими импульсами тока было показано /4/, что в области $pH=2,6-3,7$ в $0,8$ М растворе $ZnSO_4$ наклон поляризационной кривой составляет $RT/2F$, что, по-видимому, следует объяснить замедленностью процесса диспропорционирования с предшествующей быстрой электрохимической стадией присоединения первого электрона.

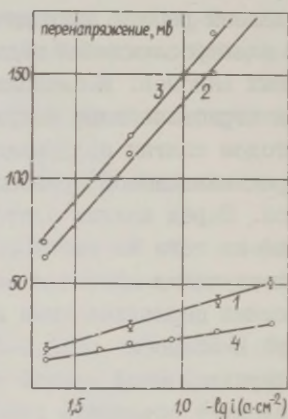
На хронопотенциограмме при определенных pH удается выявить две волны. При увеличении pH переходное время первой волны увеличивается и становится равным суммарному переходному времени, т.е. вторая волна с более высоким значением перенапряжения полностью исчезает.

Кроме того, добавление глицерина, взаимодействующего с продуктами гидролиза меди, уменьшает переходное время первой волны. Эти наблюдения дали основание предположить, что в электрохимическом акте присоединения первого электрона принима-

ет участие гидроксоион меди CuOH^+ . Согласно нашей оценке, концентрация гидроксоионов меди в растворе, где наблюдается только первая волна, не может превышать $1/8$ части от общей концентрации ионов меди (остальная часть находится в виде акваионов). Следовательно, наличие в таком растворе только первой волны следует объяснить разрядом гидроксоионов из адсорбированного состояния и каталитическим действием гидроксильных групп, освобождающихся при разряде гидроксоионов. Под каталитическим действием подразумевается взаимодействие гидроксильных ионов с акваионами меди, т.е. предшествующая химическая реакция и дальнейший разряд вновь образовавшихся оксионов. Однако зависимость переходного времени первой волны от pH и перемешивания раствора указывает на конечную скорость химической стадии образования гидроксокомплекса из освобождающихся OH^- -ионов по реакции депротонизации аквакомплекса.

Рис. I.

Тафельевские кривые электроосаждения меди гальваностатическими импульсами тока: 1 - 200 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; pH=2,6-3,7; 2 - то же + $3 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л Cl^- ; 3 - 200 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 50 г/л H_2SO_4 ; 4 - то же + $5 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.



Добавление к раствору незначительного количества ионов хлора или брома ($3 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л) приводит к резкому увеличению наклона поляризационной кривой от $RT/2F$ к $2RT/F$ (рис. I). Такой наклон соответствует замедленности присоединения первого электрона. Реагирующей частицей при этом становится хлоркомплекс меди, адсорбированный на поверхности электрода, который весьма быстро регенерируется в процессе электролиза. Такое резкое изменение механизма электроосаждения при столь малых количествах добавляемых анионов можно объяснить только их адсорбцией на поверхности меди. Адсорбция ионов Cl^- и Br^- резко страгается и на зави-

симости перенапряжения меди от кислотности раствора. Если в растворе сульфата и перхлората меди величина перенапряжения существенно меняется от кислотности раствора, то в присутствии Cl^- или Br^- изменение pH на величине перенапряжения не отражается.

Таким образом видно, что микроколичества галогенидов, которые не могут повлиять на состав и свойства раствора в целом, адсорбируясь на поверхности раздела, коренным образом влияют на процесс электроосаждения меди.

Другим примером глубокого изменения механизма процесса электроосаждения меди является влияние пирофосфат-иона на процесс электроосаждения меди из стандартного раствора меднения. Известны щелочные электролиты пирофосфата меди, из которых медь осаждается с перенапряжением, значительно превышающим таковое в кислых сернокислых растворах. Однако введение незначительного количества пирофосфата ($5 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л) в кислый сернокислый электролит меднения резко понижает величину перенапряжения, а наклон тафелевской кривой изменяется от 120 мВ до 17 мВ. Одновременно наблюдается резкое укрупнение зерна осаждаемого металла.

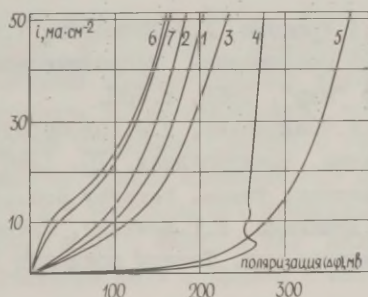


Рис. 2. Гальванодинамические кривые электроосаждения меди (скорость изменения плотности тока 0,21 ма/сек): 1 - станд. р-р (200 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 50 г/л H_2SO_4); 2 - станд. р-р + $3,5 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л Cl^- ; 3 - станд. р-р + 2 г/л полиэтиленгликоль (ПЭГ); 4 - станд. р-р + 2 г/л ПЭГ + $3,5 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л Cl^- ; 5 - станд. р-р + 2 г/л ПЭГ + $2,2 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л Cl^- ; 6 - станд. р-р + $5 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$; 7 - станд. р-р + ПЭГ + $5 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

Об адсорбционной природе воздействия пирофосфат-иона на процесс электроосаждения меди указывают данные совместного

влияния полиэтиленгликоля и пирофосфата. Введение полиэтиленгликоля в сернокислый электролит меднения приводит к торможению процесса (рис.2). Введение в такой раствор иона пирофосфата в количестве $5 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л резко увеличивает скорость процесса почти к тому значению, которое характерно для раствора с добавкой одного только пирофосфата. Обратный эффект, но аналогичный описанному в /2/, наблюдается при добавлении ионов хлора к раствору сернокислой меди в присутствии полиэтиленгликоля (рис.2). Перенапряжение резко возрастает, причем с увеличением концентрации Cl^- степень торможения увеличивается.

Таким образом, из вышеизложенного видно, что галогениды и пирофосфат-ион качественно по разному влияют на скорость электроосаждения меди как в чистом растворе, так и в растворе с добавкой полиэтиленгликоля. Такое различие в поведении анионов указывает на неисчерпаемость многообразия явлений, происходящих на границе металл/раствор, и потенциальных возможностей воздействия на процессы электроосаждения.

Л и т е р а т у р а

1. М.А.Лошкарев, А.Л.Крыкова, Ю.М.Лошкарев, Т.Ф.Дяченко, Сб. "Основные вопросы современной теоретической электрохимии", М., Изд-во "Мир", 1965, с.380.
2. Ю.М.Лошкарев, В.А.Омельченко, У.Ф.Голобородько, Н.Ю.Норвилло, Л.И.Снеткова, Электрохимия, 10, 1386 (1974).
3. J.Randles, K.Somerton, Trans. Faraday Soc., 48, 951 (1952).
4. Т.И.Лежава, Н.Ф.Дашниани, К.Г.Меладзе, Пятое всесоюзное совещание по электрохимии. Тезисы докладов II, М., 1974, с.112.

ИЗУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО КАТОДА ПРИ ВЫСОКИХ ПОЛЯРИЗАЦИЯХ В РАСТВОРАХ С РАЗЛИЧНЫМИ pH

В.Р.Лоодмаа, А.А.Тийр, Л.М.Лаанисте

Тартуский государственный университет

При анодном растворении алюминия в нейтральных растворах галогенидных солей имеет место отрицательный разностный эффект, закономерности которого подробно исследованы в /1/. Закономерности катодного выделения водорода на алюминии изучены в щелочных /2/ и кислых /3/ растворах. Данных об электрохимическом поведении алюминиевого катода в растворах солей нет. Ввиду небуферных свойств раствора NaCl околоэлектродный слой вблизи анода подкисляется и у катода подщелачивается. Исходя из сказанного выше, в данной работе принято изучение алюминиевого катода как в растворах NaCl , так и в растворах, содержащих NaOH и HCl .

Опыты проводились на чистом алюминиевом электроде марки А-000 в очищенных растворах NaCl , NaOH и HCl , а также в смесях $\text{NaCl}+\text{NaOH}$ и $\text{NaCl}+\text{HCl}$. Измерения проводились методами снятия катодных поляризационных кривых и кривых спада потенциала электрода после выключения поляризующего тока. Методика измерений подробнее описана в /4/.

Поляризационные кривые алюминиевого катода в 5 N растворе NaCl и 0,5 N растворе HCl приведены на рис.1. Кривые в 0,5 N растворах NaCl , NaBr и NaI мало отличаются от кривых в 5 N растворе NaCl . Кривые в смеси 0,45 N $\text{NaCl} + 0,05 \text{ N NaOH}$ совпадали практически с кривой 1б. Поляризационные кривые в смеси 0,45 N $\text{NaCl}+0,05 \text{ N HCl}$ при низких поляризациях были похожими на кривую 2, а при высоких поляризациях на кривую 1. Кривые в 0,5 N NaOH были при низких поляризациях похожими на кривую 2б, но при высоких поляризациях не имели участка, где φ практически (с учетом поправки на омическую поляризацию) не зависит от $\lg i$.

Из приведенных данных следует, что во всех растворах, содержащих соли натрия, при высоких катодных поляризациях ($i \approx 20+200 \text{ ма/см}^2$) на $\varphi, \lg i$ -кривых имеется участок, где потенциал электрода имеет постоянное, независящее от i зна-

чение около $-2,1$ в (нас.к.э.). Это явление можно связать с образованием и разложением интерметаллида между Al и Na , на что указано в случае щелочных растворов ранее /5/. В наших опытах, однако, в случае $0,5$ M раствора $NaOH$ такой горизонтальный участок на поляризационной кривой отсутствует, что, по-видимому, можно связать с высокой скоростью саморастворения алюминия при сильной катодной поляризации в растворах гидроокисей щелочных металлов /5/.

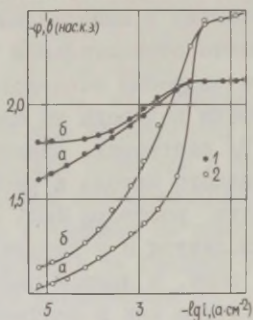


Рис. 1.

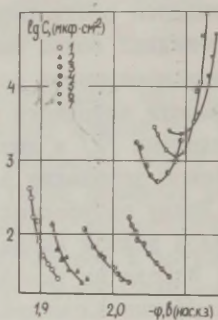


Рис. 2.

Рис. 1. Катодные поляризационные кривые алюминиевого электрода в растворах: 1 - 5 M $NaCl$; 2 - $0,5$ M HCl ; а - в сторону повышения и б - в сторону уменьшения плотности тока.

Рис. 2. Зависимость емкости Al -электрода от потенциала при различных начальных плотностях тока: 1 - $i_H = 0,6$; 2 - $1,2$; 3 - $3,0$; 4 - $6,7$; 5 - $60,0$; 6 - $119,0$; 7 - $222,0$ $ма/см^2$.

Результаты определения емкости электрода по кривым спада потенциала показывают, что для электродов с горизонтальной областью на $\varphi, \lg i$ -кривых около $-2,1$ в на кривых зависимости емкости C от потенциала в этой области потенциалов имеются высокие значения C (рис. 2). Из этих результатов следует, что на электроде при таких условиях существует электрохимически активное вещество. Этим веществом может быть либо щелочной металл (в виде интерметаллида) /5/, либо адсорбированный электрохимически активный водород (в виде гидрида алюминия) /2/. То, что в растворе HCl нами не обнаружено существование электрохимически активного вещества (на C, φ -кривых при высоких отрицательных потенциалах емкость алюминиевого электрода практически не отличается от

емкости двойного слоя), позволяет заключить, что вышеописанные явления связаны с внедрением натрия в алюминиевый катод. Участок с низким наклоном на $\varphi, \lg i$ - кривой алюминиевого катода около $-2,45$ в в растворе HCl может быть связан с изменением механизма процесса выделения водорода и с образованием на электроде гидридов алюминия. В кислой среде поверхность алюминия при столь отрицательных потенциалах может быть свободной от окислов, что в нейтральных и щелочных растворах остается недостижимым.

Наклоны средней части $\varphi, \lg i$ -кривых в случае растворов солей находились в пределах $0,18 \pm 0,20$ в, а в растворе HCl были более высокими. Полученные высокие значения наклона катодных поляризационных кривых можно, по-видимому, объяснить тем, что плотность окисного слоя на электроде уменьшается с увеличением отрицательного значения потенциала, а в кислом растворе может практически исчезнуть. Известно, что на чистой поверхности алюминия перенапряжение катодного выделения водорода значительно выше, чем на окисленной /3/.

Большой гистерезис ветвей кривой I на рис. I связан, по-видимому, в основном с тем, что pH раствора около катода в ходе длительной поляризации повышается. Верхняя ветвь кривой I_6 приблизительно совпадает с соответствующей кривой в $0,5 \text{ N NaOH}$.

Л и т е р а т у р а

1. Е.Г.Иванов, Е.А.Беркман, Г.М.Петрова, Сборник работ по хим. ист. тока, вып.9, Л., Изд-во "Энергия", 1974, с.186.
2. Ю.Ф.Фатеев, Г.Г.Вржосек, Л.И.Антропов, Труды I Украинской республиканской конференции по электрохимии, Киев, Изд-во "Наук. Думка", 1973, ч. I, с.189.
3. А.А.Дьяков, Т.И.Костоусова, Ж.физ.химии, 34, 1610 (1960).
4. А.Тюйр, Э.Хелстейн, В.Лоодмаа, Уч.зап. Тартуского гос. ун-та (в печати).
5. А.И.Зак, Б.Н.Кабанов, ДАН СССР, 72, 531 (1950); Электрохимия, I, 68 (1965).

АДСОРБЦИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

М.А. Лошкарев, А.А. Кузнецов

Днепропетровский химико-технологический
институт им. Ф.Э. Дзержинского

Методами измерения дифференциальной емкости (С) и пограничного натяжения (σ) ртутного электрода как функции потенциала (φ) и концентрации (с) изучена адсорбция следующих серосодержащих соединений: тиомочевины, тиацетамида, тиосемикарбазида, фенилтиомочевины, S-метилизотиомочевины и тиофена из сернокислых растворов.

Для количественной интерпретации экспериментальных данных по адсорбции тиомочевины (ТМ) использовался нетермодинамический метод двумерного давления /1/. Опытные значения $\Delta \xi$, $\lg c$ -кривых, полученных двукратным обратным интегрированием С, φ -кривых, сопоставлялись с изотермой "квадратного корня" и изотермой Фрумкина.

При описании адсорбции ТМ изотермой "квадратного корня" при $\varepsilon = 0$ была рассчитана свободная энергия адсорбции добавки $\Delta G_{\text{адс}}$, равная -22,8 ккал/моль (стандартное состояние $c = 1$ моль/л и $\Gamma = 1$ молекула/см²). Величина $\Delta G_{\text{адс}}$ хорошо согласуется с данными, полученными для водных растворов других солей: -22,9 ккал/моль в 0,1 N NaF и -22,5 ккал/моль в 0,1 N KNO₃ /2, 3/.

Сопоставление экспериментальных данных с изотермой Фрумкина показало, что адсорбция ТМ из 1 N Na₂SO₄ вполне удовлетворительно описывается изотермой с аттракционным параметром взаимодействия $a = -2,3$ и $\Gamma_m = 0,0456$ молекул/Å² (таблица). Изменение свободной энергии адсорбции добавки с зарядом электрода, полученное на основании изотермы "квадратного корня" и изотермы Фрумкина, свидетельствует о значительном отклонении от найденной Парсонсом /2, 3/ для растворов других солей линейной зависимости $\Delta G_{\text{адс}}$ от ε .

Если при потенциале (заряде) максимальной адсорбции вещества значения емкости двойного слоя в присутствии добавки совпадают со значениями С чистого раствора, что наблюда-

ется в растворах с тиацетамидом и тиосемикарбазидом, то свободная энергия адсорбции линейно изменяется с потенциалом (зарядом) электрода /4/. Выбор модели поверхностного слоя для этих систем был произведен по методу Дуткиевича /5/.

Таблица

Адсорбционное поведение исследованных
серосодержащих соединений

Свойство	Тиомочевина	Тиацетамид	Тиосемикарбазид	Фенил-тиомочевина	S-метил-изотиомочевина	Тиофен
Положение свободной пары р-электронов атома серы	у серы	у серы	у серы	у серы	локализованы у атома углерода	обобществлены циклом молекулы
Влияние роста концентрации кислоты на адсорбируемость	незначительное	незначительное	снижается вследствие протонизации молекулы	незначительное	незначительное	снижается вследствие сульфирования молекулы
Адсорбируемость при увеличении положительного заряда поверхности электрода	растет с ϵ	растет с ϵ	растет и сопровождается переориентацией	растет и сопровождается переориентацией	снижается с ϵ	снижается с ϵ
Адсорбционные параметры при $\epsilon = 0$						
$\Delta G_{\text{адс}}$, ккал/моль	4,54	4,26	4,11	7,94		
a_0	-2,3	0,78	0,65	-0,34		
$\Gamma_{\text{ш}}$, молекул/ A^2	0,0456	0,0363	0,0436	0,0167		
v , A^2 /молекулу	21,9	27,6	22,9	59,9		

При адсорбции тиацетамида в первом приближении $\Delta G_{\text{адс}}$ является линейной функцией потенциала, который и был выбран

в качестве независимой переменной. Дальнейшие расчеты проводились по нетермодинамическому методу Парсонса /6/. При этом предполагалась возможность описания адсорбции тиацетамиды изотермой Фрумкина.

Расчет адсорбционных параметров тиосемикарбазида (ТС) проводился по этой же методике, однако, в качестве независимой переменной был выбран заряд электрода.

Наличие в молекуле ТС группы $-\text{NH}-\text{NH}_2$, крайний азот которой может принимать участие в установлении координационной связи с атомом металла или его ионом, дает пятичленный цикл, обладающий высокой устойчивостью. В кислой среде адсорбция ТС уменьшается, поскольку при его протонизации снижается энергия адсорбции в результате исключения из нее составляющей, обусловленной донорно-акцепторной связью атома Hg с азотом, электронная пара которого теперь делится с H^+ .

Расчет адсорбционных параметров фенилтиомочевины, выполненный по методике Дамаскина /4/, показал, что ее свободная энергия адсорбции является квадратичной функцией потенциала, а аттракционная постоянная линейно изменяется с φ , снижаясь с уменьшением отрицательного заряда электрода. $\bar{G}_{\text{адс}}$ фенилтиомочевины больше стандартных свободных энергий адсорбции тиосодержащих соединений, представленных в таблице, так как к энергии взаимодействия серы с ртутью прибавляется слагаемое, обусловленное эффектом выталкивания гидрофобной группы $-\text{C}_6\text{H}_5$ на границу раздела фаз. При этом вертикальное расположение молекул, характерное для отрицательно заряженной поверхности, при $\varepsilon > 0$ сменяется плоским.

S-метилизотиомочевина весьма плохо адсорбируется на границе ртуть/раствор электролита. Потенциал нулевого заряда ртути в присутствии добавки несколько смещен в анодную область и с повышением ее концентрации не изменяется.

Если при $\varepsilon < 0$ энергия адсорбции S-метилизотиомочевины в основном определяется энергией электростатического взаимодействия катиона с отрицательно заряженной поверхностью электрода, то для объяснения адсорбции добавки при $\varepsilon > 0$, где электрод и частица несут одинаковый заряд, необходимо признать существование координационной связи между серой S-метилизотиомочевины и атомами ртути электрода за счет свободной пары p-электронов первой.

Эта связь в значительной степени ослаблена из-за эффекта сопряжения между р-электронами серы и π -связью, который приводит к некоторой локализации р-электронов серы у углеродного атома, в результате чего снижается способность серы координировать со ртутью электрода.

Ароматический характер тиофена обусловлен наличием у него секстета π -электронов, состоящего из четырех электронов двойных связей и неподеленной пары р-электронов атома серы. Обобществление р-электронной пары атома S циклом приводит к потере им возможности давать координационную связь с ионами металлов, поэтому ϵ , φ - и δ , φ -кривые тиофена резко отличаются от формы соответствующих кривых в растворах с тиомочевинной.

Интересной особенностью тиофена является низкая его адсорбционная способность в 1 N H_2SO_4 по сравнению с нейтральным раствором. Различие в адсорбционном поведении добавки в кислоте и нейтральном электролите объясняется сульфированием тиофена в кислой среде. Поверхностная концентрация добавки уменьшается вследствие значительной гидратации группы $-SO_3^-$, приводящей к снижению эффекта выталкивания молекулы на поверхность ртути, а также из-за роста в поверхностном слое количества молекул растворителя за счет сольватной воды.

Л и т е р а т у р а

1. R.Parsons, Trans. Faraday Soc., 51, 1518 (1955).
2. R.Parsons, Proc.Roy.Soc., A261, 79 (1961).
3. R.Parsons, P.C.Symons, Trans. Faraday Soc., 64, 1077(1968).
4. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.В.Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, М., Изд-во "Наука", 1968.
5. E.Dutkiewicz, Roczn. Chem., 42, 379 (1969).
6. R.Parsons, J.Electroanalyt.Chem., 7, 136 (1964).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗДЕЛЬНОЙ И СОВМЕСТНОЙ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ВИСМУТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

М.А. Ломкарев, А.Ф. Нестеренко, Г.В. Чернега, Л.В. Чайка

Днепропетровский химико-технологический
институт им. Ф.Э. Дзержинского

При изучении скорости электродных процессов и качества катодных отложений значительный интерес представляют смеси органических веществ или многофункциональные соединения. Их влияние непосредственно связано с особенностями адсорбции на электроде.

В данном сообщении приведены результаты исследований по адсорбции индивидуальных моно- (бутиловый, амиловый спирты, этилбутират, диэксилламин, капроновая кислота и др.), полифункциональных (ванилин, изованилин, гваякол) органических соединений, а также совместная адсорбция двух веществ с одинаковым знаком дипольного момента (бутиловый спирт и этилбутират) на ртутном и висмутовом электродах. В качестве последнего использовались капля и торец скола стеклянного капилляра с закристаллизованным висмутом.

Сопоставление результатов по адсорбции амилового спирта и других веществ на сколе и висмутовой капле показали хорошую как качественную, так и количественную сходимость основных адсорбционных параметров (φ_N , A , Γ_m , C' , v). Несколько отличные значения a_0 и B_0 связаны с неоднородностью поверхности полукристаллического электрода (скол), что приводит к неравномерному распределению потенциала по граням кристалла, следствием чего является изменение формы сорбционных пиков и значений a_m и a_{max} (таблица).

Как видно из таблицы, значения основных адсорбционных параметров бутилового спирта и этилбутирата на Bi (капле) близки к таковым же на ртути. Однако, для эфира существуют определенные различия. Так, для ртутного электрода "а" не изменяются от потенциала. Для Bi-электрода наблюдается параболическая зависимость. Сопоставление расчетных и опытных C, φ -кривых показывает, что, в то время как на Hg-электроде адсорбция этилбутирата описывается моделью Фрумкина ($n = k =$

=I), на висмуте отклоняется от нее в сторону модели Парсонса ($n = 1,17$; $k = 1,16$).

Таблица

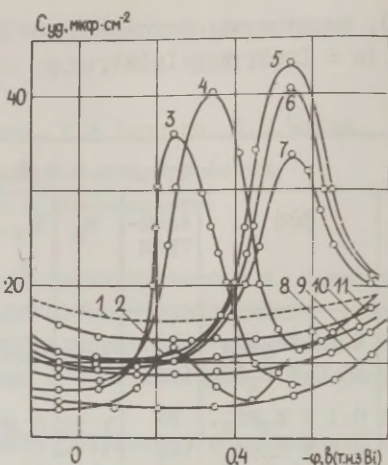
Амиловый спирт									
№	фон	электрод	a_0	$\varphi_{N.}$ в	A, $\frac{\text{мкФ}}{\text{см}^2}$	$\Gamma \Gamma O^{10}$, $\frac{\text{моль}}{\text{см}^2}$	B_0 , $\frac{\text{л}}{\text{моль}}$	C' , $\frac{\text{мкФ}}{\text{см}^2}$	σ , $\frac{\text{э}^2}{\text{А}^2}$
1	$0,1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 0,02 \text{ N H}_2\text{SO}_4$	B1 (ск)	1,1	0,21	1,2	4,85	38,5	4,45	34,2
2 ^ж)	$0,1 \text{ N K}_2\text{SO}_4$, $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$	B1 (к)	1,32	0,23	1,22	4,92	28,0	4,2	33,8
Бутиловый спирт									
3	$0,1 \text{ N K}_2\text{SO}_4 + 0,02 \text{ N H}_2\text{SO}_4$	Hg	1,26	0,155	1,44	5,8	8,9	4,8	28,6
4	$0,1 \text{ N K}_2\text{SO}_4$	B1	1,24	0,16	1,16	4,9	7,9	4,8	33,8
Этиловый эфир масляной кислоты									
5 ^ж)	$1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$	Hg	1,76	0,334	1,0	4,0	167	4,1	41,5
6	$0,1 \text{ N K}_2\text{SO}_4$	B1	0,84	0,456	1,0	4,0	132	4,6	41,5

Соизоставление величины площади, приходящейся на две углеродные цепи в конденсированной пленке (44 \AA^2), с полученной нами (41 \AA^2), позволяет предположить, что при адсорбции эфира углеродные радикалы обращены в сторону металла, а атомы кислорода в сторону раствора. Это предположение может также объяснить значительный сдвиг п.н.з. на висмуте в положительную сторону потенциалов.

В работах В.Э.Паста и У.В.Пальма с сотрудниками было показано, что при исследовании адсорбции спиртов и целого ряда других соединений варьирование кислых и нейтральных фонов не оказывает значительного влияния на константы адсорбции и позволяет изучить адсорбцию соединений во всей области сорбции веществ. Вместе с тем, в отдельных случаях изменение pH раствора может привести к значительному изменению структуры адсорбционного слоя адсорбированных молекул.

ж) Автореферат докторской диссертации В.Э.Паста, 1970 г.

Рис. I. C, φ -кривые висмута-
вого электрода в присутствии
ванилина при различных pH:
I - I N Na_2SO_4 ; 2 - pH=1;
3 - pH=2; 4 - pH=3; 5 - pH=5;
6 - pH=6; 7 - pH=7; 8 -
pH=8; 9 - pH=9; 10 - pH=10;
11 - pH=11; ($T=25^\circ\text{C}$; $c=$
 $=5 \cdot 10^{-3}$ M).



Изменение pH оказывает существенное влияние на строение адсорбционного слоя на Hg и Bi-электродах в присутствии ванилина. При этом емкость ртутного электрода в области максимальной адсорбции с повышением pH от I до II увеличивается от 10 до 23 мкф/см², а емкость катодных сорбционных пиков понижается и их потенциалы сдвигаются в область более положительных зарядов. На C, φ -кривых висмута-вого электрода (рис. I) в области потенциалов, несколько отрицательнее п.н.з., при низких значениях pH появляются пики, природу которых в первом приближении можно объяснить переориентацией. Дальнейшее повышение pH приводит сначала к возрастанию этого пика, а затем к сдвигу в отрицательную область заряда электрода и к снижению экстремального значения емкости. При достижении pH=8 пик исчезает совсем, а значение емкости во всем исследованном интервале φ стремится к минимуму (7 мкф/см²). Увеличение pH до 10-12 приводит к резкому подъему всей C, φ -кривой. Аналогичные закономерности наблюдаются и при адсорбции изованилина и некоторых других соединений. Таким образом, видно, что значение водородного показателя раствора может существенно сказываться на строении адсорбционного слоя при сорбции определенного типа веществ.

При рассмотрении свойств соадсорбционного слоя в присутствии двух ПАВ строение двойного электрического слоя может быть описано моделью трех параллельных конденсаторов (1) с выбранной системой изотерм (2):

$$\epsilon = \epsilon_0 (I - \theta_1 - \theta_2) + \epsilon'_1 \theta_1 + \epsilon'_2 \theta_2, \quad (1)$$

$$B_1 C_1 = \frac{\theta_1}{I - \theta_1 - \theta_2} \cdot e^{-2a_1 \theta_1 - 2a_3 \theta_2}, \quad (2)$$

$$B_2 C_2 = \frac{\theta_2}{I - \theta_1 - \theta_2} \cdot e^{-2a_2 \theta_2 - 2a_3 \theta_3}.$$

Сочетание (1) и (2) с основным уравнением электрокапиллярности при учете зависимости аттракции от потенциала приводит к следующему выражению для дифференциальной емкости (3):

$$\begin{aligned} C = & C_0 (I - \theta) + C'_1 \theta_1 + C'_2 \theta_2 - A \frac{d^2 a_1}{d\varphi^2} \theta_1 (I - \theta_1) - A \frac{d^2 a_2}{d\varphi^2} \theta_2 (I - \theta_2) + \\ & + 2A \frac{d^2 a_3}{d\varphi^2} \theta_1 \theta_2 + p_1^2 \theta_1 \cdot [\theta_2 + (I - \theta) \cdot (I - 2a_2 \theta_2)] - 2p_1 p_2 \theta_1 \theta_2 \cdot \\ & \cdot [I - 2a_3 (I - \theta)] + p_2^2 \theta_2 [\theta_1 + (I - \theta) (I - 2a_1 \theta_1)] \cdot \{(\theta_1 + \theta_2) + \\ & + (I - \theta) \cdot [I - 2a_1 \theta_1 - 2a_2 \theta_2 + 4\theta_1 \theta_2 (a_1 a_2 - a_3^2)] - 2\theta_1 \theta_2 (a_1 + \\ & + a_2 - 2a_3)\} - I \cdot A^{-I}, \end{aligned} \quad (3)$$

где

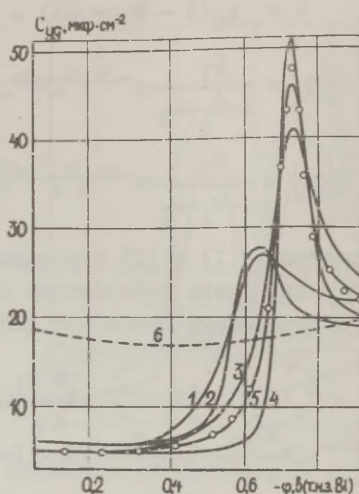
$$\begin{aligned} p_1 = & [q_0 + C'_1 (\varphi_{N_1} - \varphi) + A \frac{da_1}{d\varphi} (I - 2\theta_1) - 2\theta_2 A \frac{da_3}{d\varphi}] , \\ p_2 = & [q_0 + C'_2 (\varphi_{N_2} - \varphi) + A \frac{da_2}{d\varphi} (I - 2\theta_2) - 2\theta_1 A \frac{da_3}{d\varphi}] . \end{aligned}$$

Данное уравнение было апробировано на системе бутиловый спирт и этиловый эфир масляной кислоты.

На рис. 2 представлены C, φ -кривые, полученные при раздельном и совместном введении этих веществ в раствор. Из рисунка видно, что при коадсорбции двух веществ высота совместного пика больше таковых для индивидуальных веществ и он располагается в более отрицательной области потенциалов. Это свидетельствует о положительном взаимодействии между чужеродными частицами.

Используя значения адсорбционных параметров индивидуальных веществ (таблица) и зависимость a_3 от φ , мы рассчитали C, φ -кривые в присутствии комбинации этих веществ (рис. 2). Совпадение расчетных и экспериментальных C, φ -кривых говорит в пользу применения уравнения (3) при исследовании закономерностей совместной адсорбции.

Рис.2. С, φ -кривые висмут-
ового электрода при раздель-
ном и совместном введении
этилбутирата и бутилового
спирта: 1 - бутиловый спирт,
 $c=0,225$ М; 2 - этилбутират,
 $c=0,025$ М; 3 - бутиловый
спирт, $c=0,45$ М; 4 - этилбу-
тират, $c=0,05$ М; 5 - бутило-
вый спирт (1) + этилбутират
(2); 6 - $0,1$ Н K_2SO_4 ; ($T=25^\circ$
C). Точки - значения емкости,
рассчитанные по формуле (3),
для С, φ -кривой 5.



О РОЛИ АДСОРБИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ И НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ В ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЯХ

Ю.М. Дашкарев, В.Ф. Варгальск

Днепропетровский государственный университет

В ряде случаев при рассмотрении кинетики электровосста-
новления ионов металлов целесообразно учитывать возможность
влияния адсорбированных комплексов с поверхностно-активными
анионами или органическими веществами на скорость и меха-
низм реакций. Это, прежде всего, вопросы о причинах ускоре-
ния электровосстановления ионов кадмия, свинца и др. метал-
лов анионами галогенов, роданид-ионами, тиомочевинной (ТМ) и
некоторыми ее производными, о специфичности ингибирующего
действия органических веществ на электродные процессы с
участием различных ионов металлов, о принципах выбора орга-
нических ингибиторов и анионного состава растворов при эле-
ктроосаждении металлов в промышленности и др.

Рассмотрим электрохимические системы, представляющие ин-

интерес в связи с выяснением механизма ускоряющего действия анионов галоидов и ТМ. Возможность адсорбции на ртути комплексов Ca^{2+} и Tl^{+} с анионами была показана Фрумкинским и сотрудниками /1/. Позднее появился ряд работ, в которых обсуждалась индуцированная анионами адсорбция комплексных соединений Ca^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Tl^{+} и др. катионов с анионами галоидов и роданид-ионами /2-5/.

В наших работах при исследовании адсорбции комплексных соединений катионов металлов с органическими и неорганическими лигандами использовали электрокапиллярные измерения в индифферентных электролитах и в тех же растворах с ионами металлов (метод счета капель), а также регистрацию C, φ -зависимостей в условиях идеальной поляризуемости и непосредственно в процессе электровосстановления (в последнем случае измерения проводились при высоких частотах переменного тока). Сопоставление величин пограничного натяжения ртути (σ) и емкости двойного электрического слоя в индифферентных электролитах с соответствующими значениями σ и C в присутствии катионов металлов позволяет установить природу адсорбированных частиц и различить случаи адсорбции индивидуальных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и комплексов металлов с ними /6, 7/.

1. Иодидные комплексы кадмия

Было обнаружено, что введение катионов Ca^{2+} в растворы иодистого калия приводит к весьма значительному дополнительному понижению σ и к смещению максимума электрокапиллярной кривой в сторону отрицательных потенциалов (рис.1). Так как изменение σ имеет место не только в условиях протекания фарадеевского процесса, но и в области идеальной поляризуемости, а в отсутствие I^{-} катионы Ca^{2+} не влияют на величину пограничного натяжения ртути, обсуждаемый эффект можно объяснить только более сильной специфической адсорбцией иодидных комплексов кадмия по сравнению со свободными анионами I^{-} . В отличие от катионов Ca^{2+} , ионы Zn^{2+} , которые не образуют сколько-нибудь прочных комплексов, не влияют на ход электрокапиллярных кривых во всем исследованном интервале потенциалов. Такое сопоставление σ, φ -зависимостей в присутствии катионов кадмия и цинка является неза-

визисмым доказательством специфической адсорбции иодидных комплексов кадмия.

Эффект специфической адсорбции комплексов особенно ярко выражен при концентрации KI $0,1$ M , когда в объеме раствора преобладают частицы CdI_3^- . Так, при введении $5 \cdot 10^{-3}$ M Cd^{2+} в $0,1$ M раствор KI понижение ϕ при $\varphi = -0,5$ в (нас. к. э.) составляет 30 дин/см, а максимум электрокапиллярной кривой смещается в отрицательную сторону почти на $0,2$ в. При дальнейшем увеличении содержания KI $\Delta\phi$ значительно уменьшается (табл. I), по-видимому, вследствие понижения концентрации CdI_3^- и связывания катионов Cd^{2+} в комплексы CdI_4^{2-} . Наши данные не позволяют установить, адсорбируются ли анионы CdI_3^- непосредственно из раствора или образуются в результате индуцированной анионами I^- адсорбции CdI_2 .

Таблица I

Понижение пограничного натяжения ртути при адсорбции иодидных комплексов кадмия.

Электролит: $0,005$ M $CdSO_4$; $0,5$ M Na_2SO_4 ; xM KI .

Концентрация KI , M	0	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	0,8	1,0
ϕ , дин/см	0	9	11	25	29	15	10	8

Результаты хронопотенциометрических и осциллополярографических измерений указывают на участие адсорбированных иодидных комплексов кадмия в процессе электровосстановления. В случае твердого электрода угловой коэффициент логарифмической зависимости пикового тока от скорости изменения потенциала (критерий Семерано) возрастает от $0,5$ в растворе без иодид-ионов до $0,93$ при содержании KI $0,05$ M . Близкие к единице значения критерия Семерано указывают на существенный вклад адсорбционного тока в общую скорость процесса. Из зависимости переходного времени (τ) от плотности тока были определены реакционные схемы процессов с участием адсорбированных комплексов и вычислены величины адсорбции электроактивных комплексных форм (табл. 2).

На амальгамном электроде максимум адсорбции соответствует концентрации KI $0,1-0,2$ M , что указывает на электровосстановление именно адсорбированных анионов CdI_3^- , а не

каких-либо других комплексных ионов. Характерно, что для твердого электрода значения критерия Семерано и величины адсорбции иодидных комплексов значительно больше, чем для амальгамного (табл.2). По-видимому, это различие является следствием более сильной адсорбции CdI_3^- на твердом электроде из-за увеличения положительного заряда поверхности при переходе от разбавленной амальгамы к металлическому кадмию. В некоторой степени на результаты измерений может влиять и шероховатость поверхности кадмиевого электрода.

Таблица 2

Значения критерия Семерано (X) при электровосстановлении иодидных комплексов кадмия и величины их адсорбции на амальгамном и твердом электродах.

Электролит: 0,0005 М Cd^{2+} ; xМ KI; фон - 0,5 М Na_2SO_4 (амальгамный электрод) или 0,5 М NaClO_4 (твердый электрод).

Концентрация KI, М		0	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5
X	амальгама	0,5	0,5	0,52	-	-	0,63	0,58
	твердый электрод	0,5	0,75	0,87	0,93	-	-	-
$\Gamma \cdot 10^{10}, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{СМ}^2}$	амальгама	0	1,5	2,4	2,9	3,2	3,4	2,8
	твердый электрод	0	3,9	6,7	14,1	-	-	-

Таким образом, ускорение электродного процесса при избытке анионов I^- связано с электровосстановлением адсорбированных комплексов CdI_3^- и обусловлено облегчением переноса электронов через анионы I^- , которые являются мостиковыми лигандами. По аналогии с данными для гомогенных химических реакций в растворах /8/, мостиковую роль анионов I^- можно объяснить наличием вакантных 5d-орбиталей.

Несколько иной механизм ускорения электродного процесса реализуется при избытке ионов Cd^{2+} . В этих условиях адсорбция комплексов CdI_3^- вряд ли имеет место, и, вероятно, реализуется случай, когда реагирующий комплекс образуется непосредственно в двойном электрическом слое в результате как

I6I

электростатического, так и более глубокого химического взаимодействия ионов кадмия с адсорбированными анионами иода.

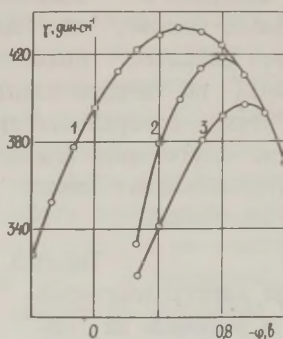


Рис. 1.

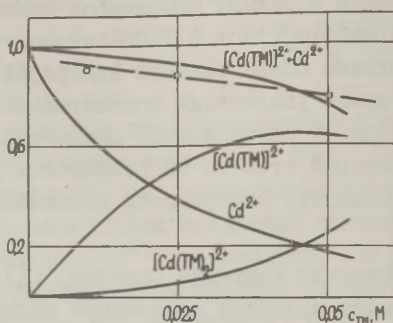


Рис. 2.

Рис. 1. Электрокапиллярные кривые, иллюстрирующие адсорбцию иодидных комплексов кадмия: 1 - 0,5 М Na_2SO_4 ; 2 - 0,5 М Na_2SO_4 ; 0,1 М KI ; 3 - 0,5 М Na_2SO_4 ; 0,1 М KI ; 0,005 М CdSO_4 .

Рис. 2. Содержание Cd^{2+} и $[\text{Cd}(\text{TM})_x]^{2+}$ в системе ионы Cd^{2+} -ТМ (сплошная линия) и результаты расчета концентрации восстанавливаемых ионов из хронопотенциометрических измерений (пунктир).

Последнее должно в значительной степени зависеть от локального ψ' -потенциала, создаваемого адсорбированными анионами. Представление о локальном ψ' -потенциале было введено Фрумкинским и сотрудниками, исследовавшими электровосстановление анионов /9/; оно по существу эквивалентно модели "катионных мостиков", облегчающих приближение реагирующих анионов к отрицательно заряженной поверхности электрода /10/. В рассматриваемом случае также возможно образование мостиков, но уже не катионных, а анионных. По нашему мнению, роль анионных мостиков не сводится только к электростатическим факторам; по аналогии с работами Гейровского /11/ и предшествующими исследованиями М.А. Лошкарева и одного из авторов /12/ мы предполагаем глубокое изменение механизма разряда при переносе электрона через мостиковый лиганд.

2. Комплексы кадмия с тиомочевинной

Хотя в ряде работ отмечается известная аналогия в действии микроколичеств анионов галоидов и ТМ на кинетику разряда ионов кадмия и др. металлов /I3/, однако при избытке этих лигандов обнаруживаются существенные различия в кинетике электровосстановления как адсорбированных, так и диффундирующих из объема раствора комплексов. Как и при адсорбции иодидных комплексов, введение катионов Cd^{2+} в раствор с ТМ приводит к некоторому понижению пограничного натяжения ртути, однако оно выражено значительно слабее и проявляется в основном при потенциалах выделения кадмия. Наблюдаемое в этом случае уменьшение δ может быть следствием как адсорбции тиомочевинных комплексов, так и накопления ТМ в приэлектродном слое при разряде комплексных ионов. Более определенную информацию о природе реагирующих и адсорбированных компонентов раствора дают хронопотенциометрические измерения. При содержании CdSO_4 0,005 М и концентрации ТМ $\geq 0,01$ М на i, φ -кривых появляется второй максимум тока, а на хронопотенциограммах (ХПГ) – вторая четко выраженная волна. Из отношения $i \cdot \tau^{1/2}$ для первой волны к соответствующей величине для раствора без ТМ была определена объемная концентрация реагирующих ионов. Сопоставление этих данных с результатами расчета состава растворов в системе Cd^{2+} -ТМ позволяет заключить, что первая волна на ХПГ отражает совместное восстановление диффундирующих из раствора ионов кадмия и комплексов $[\text{CdTM}]^{2+}$ (рис. 2). Возникновение второй волны, по-видимому, связано с участием в электродной реакции комплексов с двумя молекулами ТМ. Было установлено, что эти ионы восстанавливаются из адсорбированного состояния в соответствии с реакционной схемой "адсорбат потом".

Таким образом, в отличие от иодидных, адсорбированные комплексы $[\text{Cd}(\text{TM})_2]^{2+}$ восстанавливаются при значительно более высоких перенапряжениях. Вероятно, из-за стерических препятствий ускоренный перенос электрона через атом серы молекулы ТМ в адсорбированных комплексах становится невозможным. Последнее, однако, не относится к комплексам $[\text{CdTM}]^{2+}$ и свободным молекулам ТМ, которые судя по литературным данным /I3, I4/, действуют при электровосстановлении

катионов кадмия и др. металлов как мостиковые лиганды, обеспечивающие наиболее эффективный путь для переноса электрона от катода к реагирующим катионам. По-видимому, механизм ускоряющего действия иодид-ионов и ТМ при избытке катионов металла аналогичен и связан с образованием в двойном электрическом слое промежуточных комплексов катионов Cd^{2+} с адсорбированными мостиковыми лигандами. Косвенным подтверждением этого предположения может служить отмеченное в [14] совпадение изотерм адсорбции ТМ на кадмии в фоновом электролите и при значительном избытке Cd^{2+} .

3. Ингибирование электродных процессов адсорбированными комплексами

В зависимости от природы лигандов, наличия в них мостиковых атомов или групп и их ориентации относительно поверхности электрода адсорбция комплексов может приводить как к ускорению, так и к торможению электродных процессов. В ряде случаев при избытке катионов металла адсорбционные слои комплексов создают энергетический барьер для разряда простых ионов и влияют на скорость электродных реакций подобно электрохимически инертным органическим веществам. Если величина возникающего при адсорбции комплексов дополнительного потенциального барьера велика, разряд простых ионов становится возможным лишь при потенциалах отрицательнее восстановления или десорбции адсорбированных комплексов. Характерным примером в этом отношении является влияние необратимой полислойной адсорбции комплексов ионов меди с бензотриазолом (БТА) на процесс электроосаждения меди из сернокислых растворов [6, 17].

По эффективности ингибирующего действия на разряд ионов меди БТА значительно превосходит поверхностно-активные вещества, не образующие с ионами меди комплексных соединений. В отличие от многих органических добавок, торможение электродного процесса в присутствии БТА возрастает при увеличении pH и проявляется в максимальной степени при $\text{pH} > \text{pK}$ присоединения протона к молекуле БТА, т.е. в условиях, благоприятных для образования комплексов ионов меди с БТА. Измерения емкости двойного электрического слоя (рис.3) показали, что причиной резкого торможения катодного выделения ме-

ди, является необратимая полислойная адсорбция на электроде комплексов ионов меди с БТА. При введении ионов Cu^{2+} в раствор с БТА емкость двойного слоя понижается до 1–2 мкф/см², что указывает на формирование полислойной адсорбционной пленки комплекса. Этот вывод подтверждается литературными данными о структуре комплексных соединений Cu^{2+} с БТА [18].

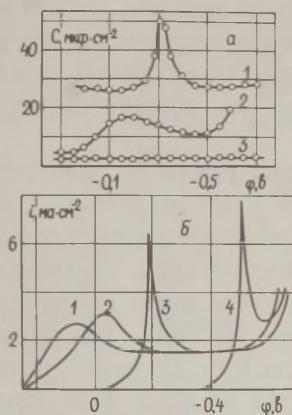


Рис.3.

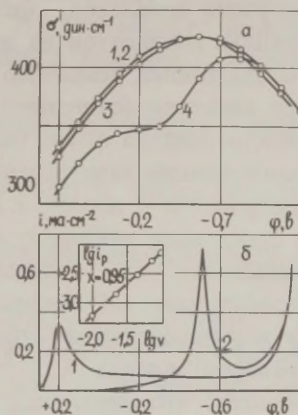


Рис.4.

Рис.3. Адсорбция комплексов ионов меди с бензотриазолом (а) и ее влияние на электроосаждение меди (б). pH=2,4. а) 1 – 0,05 М Na_2SO_4 ; 2 – 0,05 М Na_2SO_4 , 0,01 М БТА; 3 – 0,05 М Na_2SO_4 , 0,01 М БТА, 0,025 М CuSO_4 . б) электролит: 0,025 М CuSO_4 , 0,25 М Na_2SO_4 с различными концентрациями БТА: 1 – 0; 2 – 10^{-6} ; 3 – 10^{-5} ; 4 – 10^{-4} М.

Рис.4. σ, φ – (а) и i, φ – кривые (б), иллюстрирующие адсорбцию и электровосстановление адсорбированных комплексов Cu^{2+} с ДДТК на ртути: а) 1 – 0,1 М H_2SO_4 ; 2 – 0,0025 М CuSO_4 , 0,1 М H_2SO_4 ; 3 – 0,1 М H_2SO_4 , 0,0005 М ДДТК; 4 – 0,0025 М CuSO_4 , 0,1 М H_2SO_4 , 0,0005 М ДДТК. б) 1 – 0,00125 М CuSO_4 , 0,1 М Na_2SO_4 , 0,05 М H_2SO_4 ; 2 – 0,00125 М CuSO_4 , 0,1 М Na_2SO_4 , 0,05 М H_2SO_4 , 0,00125 М ДДТК. Здесь же билогарифмическая зависимость пикового тока от скорости изменения потенциала для раствора состава 2 б.

Как видно из рис.3, адсорбционная пленка комплекса практически полностью тормозит разряд ионов меди в широком ин-

тервале потенциалов. Рассмотрение ток-временных зависимостей в присутствии БТА показывает, что резкое повышение тока на i, t -кривой обусловлено электровосстановлением полислоистой пленки адсорбата и разрядом ионов Cu^{2+} на освободившихся участках поверхности.

Если дополнительный потенциальный барьер, возникающий при адсорбции комплекса, сравнительно невелик, разряд катионов металла начинается до достижения потенциала десорбции или восстановления комплекса. Именно такой случай реализуется при электровосстановлении Cu^{2+} в присутствии диэтанолдителиокарбамината калия (ДДТК).

Сопоставление электрокапиллярных кривых в индифферентных электролитах с добавкой ДДТК и в тех же растворах с избытком ионов меди указывает на сильную специфическую адсорбцию комплексов Cu^{2+} с одной молекулой ДДТК. Установлено, что в присутствии ДДТК переходное время имеет диффузионную природу и уменьшается по сравнению с чистым электролитом. Сопоставление величин $i, \tau^{1/2}$ для этих растворов позволяет заключить, что уменьшение τ при введении ДДТК обусловлено связыванием ионов меди в комплекс. Из вышеизложенного следует, что адсорбционная пленка электрохимически инертного комплекса ингибирует электродный процесс не за счет блокировки поверхности, а создает дополнительный потенциальный барьер для разряда ионов меди. Описанный механизм ингибирования электродного процесса адсорбированными комплексами обсуждается впервые.

В кислых растворах на медном электроде из-за относительно невысокого перенапряжения выделения водорода электровосстановление адсорбированных комплексов Cu^{2+} с ДДТК обнаружить не удастся. На ртути комплексы Cu^{2+} с ДДТК восстанавливаются вблизи потенциала выделения водорода из адсорбированного состояния, о чем свидетельствуют близкие к единице значения критерия Семерано (рис.4).

Л и т е р а т у р а

1. А.Н.Фрумкин, А.С.Титиевская, Ж.физ.химии, 21, 485(1957).
2. F.C.Anson, D.J.Barclay, Anal.chem., 40, 1791 (1968).
3. D.J.Barclay, F.C.Anson, J.Electroanalyt.Chem., 28, 71 (1970).

4. A.M.Bond, G.Heffer, J.Electroanalyt.Chem., 42,1 (1973).
 5. M.Caselli, L.Lampugnani, P.Popoff, J. Electroanalyt. Chem., 34, 367 (1972).
 6. Ю.М.Лошкарев, В.А.Омельченко, В.Ф.Варгалюк, В.В.Трофименко, сб. "Разработка мер защиты металлов от коррозии", Ростов-на-Дону, 1973, с.125.
 7. Ю.М.Лошкарев, В.В.Трофименко, Р.В.Малая, Л.П.Снеткова, И.И.Ватаман, Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума по кинетике и механизму реакций с участием комплексных соединений, Иваново, 1974, с.90.
 8. Ф.Басоло, Р.Пирсон, Механизмы неорганических реакций, М., Изд-во "Мир", 1971.
 9. Н.В.Федорович, А.Н.Фрумкин, Х.Э.Кейс, Coll.Czech. Chem. Comm., 36, 722 (1971).
 10. А.Н.Фрумкин, Труды IV совещания по электрохимии, М., Изд-во АН СССР, 1959, с.13.
 11. J.Neyrovsky, Discuss.Faraday Soc., 1, 212 (1947).
 12. М.А.Лошкарев, А.А.Крюкова, Ю.М.Лошкарев, Т.Ф.Дьяченко, сб. "Основные вопросы современной теоретической электрохимии", М., Изд-во "Мир", 1965, с.380.
 13. М.А.Лошкарев, Ю.М.Лошкарев, А.А.Казаров, Л.П.Снеткова, Coll.Czech.Chem.Comm., 33, 486 (1968).
 14. Ю.М.Лошкарев, Г.Д.Зегжда, Р.В.Малая, В.Ф.Гречановский, В.С.Коваленко, Электрохимия, 9, 1302 (1973).
 15. Я.И.Турьян, О.Е.Рувинский, Л.Т.Кулаева, Электрохимия, 10, 1587 (1974).
 16. Я.И.Турьян, Успехи химии, 42, 969 (1973).
 17. Ю.М.Лошкарев, В.А.Омельченко, В.Ф.Варгалюк, В.В.Трофименко, Л.П.Снеткова, А.А.Рысаков, Электрохимия, 10, 723 (1974).
 18. R.Walker, Anti-Corros.Meth. and Mater., 17,9,12 (1970).
-

АДСОРБЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ПЛАТИНЕ С УЧАСТИЕМ КИСЛОРОДА

В.И.Дукьянычева, А.В.Южанина, М.Р.Тарасевич, Н.А.Шумилова

Институт электрохимии АН СССР

В продолжение исследований, развиваемых школой академика Фрумкина по электрокаталитическому влиянию кислорода на электродные процессы /I-5/, количественно исследовано влияние хемосорбированного кислорода на кинетические параметры реакции восстановления молекулярного кислорода на платиновом электроде.

Измерения проведены в 0,1 N NaOH методом дискового электрода с кольцом в сочетании с импульсными методами контроля заполнения поверхности хемосорбированным кислородом $\Theta = Q_O/2Q_H$. Рассчитаны кинетические параметры реакции в присутствии различных форм кислорода на поверхности электрода, адсорбированных из молекул воды за время выдержки при потенциалах восстановления молекулярного кислорода 0,5-0,8 в и при анодных потенциалах 0,9; 1,0; 1,2; 1,5 в. Определена зависимость кинетических параметров реакции от заполнения поверхности электрода хемосорбированным кислородом в интервале от 0 до 1 и времени пребывания кислорода на поверхности τ от 5 сек до 20 минут.

Показано, что скорость суммарного процесса описывается экспоненциальным уравнением

$$i_p = k_p \cdot \exp(-\alpha f \Theta_O) \quad , \quad (I)$$

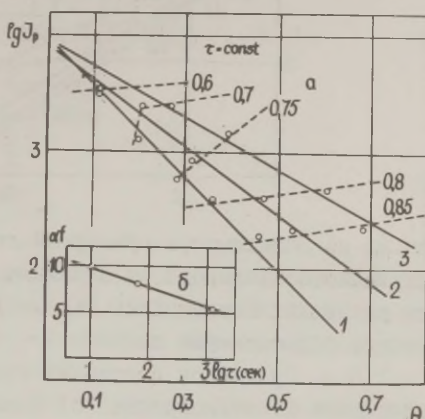
которое справедливо в случае предположения о замедленной стадии адсорбции молекулярного кислорода и торможении данного процесса хемосорбированными кислородсодержащими частицами. i_p находили путем экстраполяции значений I_D^* (I_D^* - ток на диске, исправленный на отвод части перекиси водорода), измеренных при разных скоростях вращения дискового электрода на бесконечную скорость вращения в координатах I/I_D^* от $\omega^{-1/2}$.

Показано, что степень торможения реакции зависит от величины заполнения поверхности кислородом Θ_O и τ . Старение

хемосорбированного кислорода во времени и увеличение потенциала хемосорбции от 0,9 до 1,5 в при $\Theta_0 = \text{const}$, сопровождаемые изменением формы хемосорбированного кислорода (ОН...О) на поверхности, вызывают значительное увеличение скорости реакции восстановления молекулярного кислорода и изменение наклона поляризационной кривой $\partial\varphi / \partial \lg i$ от 120 мВ до 60 мВ. При этом доля перекисной реакции возрастает до 70 %.

Рис. I.

а) зависимость суммарного тока восстановления молекулярного кислорода в 0,1 N NaOH от заполнения поверхности кислородом для различного времени пребывания кислорода: 1 - 10 сек; 2 - 1 мин; 3 - 20 мин. б) зависимость угла наклона прямых αf от $\lg \tau$.



На рис. I представлены зависимости I_p от Θ_0 , относящиеся к различным временам пребывания кислорода на поверхности платины. Пунктиром соединены точки, относящиеся к одному и тому же потенциалу электрода. Из рисунка видно, что при постоянном времени выдержки скорость восстановления молекулярного кислорода экспоненциально падает с увеличением Θ_0 . Однако по мере старения хемосорбированного кислорода это падение замедляется, что видно из сдвига кривых во времени. Величина наклона кривых, т.е. величина αf в уравнении (I) изменяется в изученном интервале времени от 5 сек до 20 минут почти в два раза - от 9 до 5. Константа k_p в уравнении (I), найденная при $\Theta_0 = 0$, не зависит от времени выдержки и соответствует предельной скорости адсорбции молекулярного кислорода из раствора на поверхность платины в отсутствие хемосорбированного кислорода.

На рис. 2 кривые 1-4 представляют собой зависимость суммарной скорости восстановления молекулярного кислорода от Θ_0 для различных потенциалов предварительного окисления пла-

тины. Как видно из рис.2, с увеличением $\varphi_{\text{окис}}$ величина наклона прямых $-\alpha f$, как и в предыдущем случае, уменьшается от 7 до 2; при этом скорость катодного восстановления кислорода увеличивается.

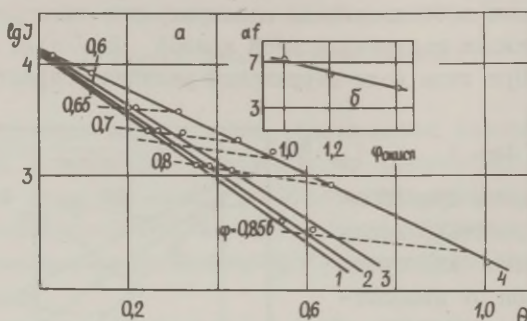


Рис.2. а) Зависимость суммарной скорости восстановления молекулярного кислорода от заполнения поверхности кислородом для различных потенциалов окисления электрода: 1 - анодно-катодно обработанная платина 2 - $\varphi_{\text{окис}} = 1,0$ в; 3 - 1,2 в; 4 - 1,5 в. Пунктиром соединены точки для одного и того же потенциала восстановления. б) Зависимость αf от $\varphi_{\text{окис}}$.

Результаты данной работы подтверждают ранее высказанное в [6] предположение о замедленной стадии адсорбции молекулярного кислорода на поверхности платины



частично занятой хемосорбированными анионами и кислородом, и находятся в согласии с теоретическими выводами.

Исходя из этих предпосылок, уравнение для катодного тока восстановления молекулярного кислорода, с учетом адсорбированных кислородных частиц OH и O , можно записать в общем виде следующим образом:

$$i = n k_{\text{кр}} \text{O}_2 (1 - \sum_1 \theta_1) \cdot \exp(-\sum_1 \alpha_1 f_1 \theta_1). \quad (2)$$

Рассмотрим два случая, когда а) $\theta_{\text{OH}} > \theta_{\text{O}}$ и б) $\theta_{\text{O}} > \theta_{\text{OH}}$.

а) В области малых заполнений поверхности платины кислородом ($\theta_{\text{OH}} > \theta_{\text{O}}$) предположим обратимое протекание реакции



Для этого случая в стационарных условиях протекания реакции

катодного восстановления справедливы следующие уравнения:

$$\begin{aligned} & \kappa(I-\theta_{\text{OH}}) \exp(I-\alpha) F \varphi / RT - (I-\alpha) f \theta_{\text{OH}} = \\ & = c_{\text{H}^+} \theta_{\text{OH}} \exp(-\alpha F \varphi / RT) \cdot \exp(\alpha f \theta_{\text{OH}}), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\exp(-\alpha f \theta_{\text{OH}}) = \kappa \left(\frac{\theta_{\text{OH}}}{I-\theta_{\text{OH}}} \right)^\alpha (c_{\text{H}^+})^\alpha \exp(-\alpha \varphi F / RT). \quad (4)$$

Подставим уравнение (4) в (2), получим

$$i = n F \kappa p_{\text{O}_2} \theta_{\text{OH}}^\alpha (I-\theta_{\text{OH}})^{I-\alpha} (c_{\text{H}^+})^\alpha \exp(-\alpha \varphi F / RT), \quad (5)$$

или, выражая относительно потенциала

$$\begin{aligned} \varphi = & \frac{2,3RT}{\alpha F} \lg n F \kappa \theta_{\text{O}}^\alpha (I-\theta_{\text{O}})^{I-\alpha} + \frac{2,3RT}{F} \lg c_{\text{H}^+} + \\ & + \frac{2,3RT}{\alpha F} \lg p_{\text{O}_2} - \frac{2,3RT}{\alpha F} \lg i. \end{aligned} \quad (6)$$

При $\alpha \sim 0,5$ уравнение (6) описывает экспериментальные данные в области больших поляризаций и малых заполнений поверхности хемосорбированным кислородом, где преимущественно сохраняется кислород в форме OH.

б) В области достаточно больших положительных потенциалов на электродах, которые длительно выдерживались во времени или специально подвергались предварительному окислению, можно предположить обратимое протекание хемосорбции кислорода по реакции



В стационарных условиях будут справедливы следующие уравнения:

$$\begin{aligned} & \kappa(I-\theta_{\text{O}}) \exp 2(I-\alpha) F \varphi / RT \cdot \exp -(I-\alpha) f \theta_{\text{O}} = \\ & = (c_{\text{H}^+})^2 \theta_{\text{O}} \exp(-2\alpha F \varphi / RT) \cdot \exp(\alpha f \theta_{\text{O}}), \end{aligned} \quad (7)$$

$$\exp(-\alpha f \theta_{\text{O}}) = \kappa \left(\frac{\theta_{\text{O}}}{I-\theta_{\text{O}}} \right)^\alpha (c_{\text{H}^+})^{2\alpha} \exp(-2\alpha F \varphi / RT). \quad (8)$$

Подставляя уравнение (8) в (2), получим

$$i = n F \kappa p_{\text{O}_2} \theta_{\text{O}}^\alpha (I-\theta_{\text{O}})^{I-\alpha} (c_{\text{H}^+})^{2\alpha} \exp(-2\alpha F \varphi / RT) \quad (9)$$

или

$$\begin{aligned} \varphi = & \frac{2,3RT}{2\alpha F} \lg n F \kappa \theta_{\text{O}}^\alpha (I-\theta_{\text{O}})^{I-\alpha} + \frac{2,3RT}{F} \lg c_{\text{H}^+} + \\ & + \frac{2,3RT}{2\alpha F} \lg p_{\text{O}_2} - \frac{2,3RT}{2\alpha F} \lg i. \end{aligned} \quad (10)$$

При $\alpha \sim 0,5$ уравнение (10) описывает наблюдаемые на опыте

закономерности в случае окисленного платинового электрода при различных анодных потенциалах. Плавное изменение наклона $\partial\varphi/\partial \lg i$ от 120 мВ до 60 мВ, а также величин наклона $-\alpha f$ в случае окисленного электрода можно объяснить постепенным переходом частиц OH в O с частичным переносом заряда /7, 8/. Старение хемосорбированного кислорода облегчает перенос электрона к недиссоциированной молекуле кислорода, в результате чего увеличивается выход перекиси водорода.

Л и т е р а т у р а

1. А.Н.Фрумкин, Успехи химии, 28, 9 (1949).
2. Н.А.Шумилова, Р.Х.Бурштейн, ДАН СССР, 61, 475 (1948).
3. Р.Х.Бурштейн, В.И.Лукьянычева, Ж.физ.химии, 31, 1370 (1957).
4. В.И.Лукьянычева, В.С.Багоцкий, ДАН СССР, 155, 160 (1964).
5. В.И.Лукьянычева, Л.А.Фокина, Н.А.Шумилова, Пятое всесоюзное совещание по электрохимии. Тезисы докладов I, М., 1974, с.241.
6. С.Ш.Лейтес, Автореферат канд. диссертации, М., 1974.
7. В.И.Лукьянычева, А.В.Южанина, В.С.Багоцкий, Н.А.Шумилова, Б.И.Ленцнер, Л.Л.Кноц, Электрохимия, 10, 475 (1974).
8. А.В.Южанина, В.И.Лукьянычева, В.С.Багоцкий, Н.А.Шумилова, Электрохимия, 10, 630 (1974).

РОЛЬ СПЕЦИФИЧЕСКИ АДСОРБИРОВАННЫХ OH -ИОНОВ ПРИ АНОДНОМ ОКИСЛЕНИИ КАДМИЯ В ЩЕЛОЧИ

Л.А.Львова, Д.К.Грачев

Саратовский государственный университет

При изучении кинетики активного растворения гладкого кадмиевого электрода в растворах щелочи был обнаружен аномальный ход поляризационных кривых.

Так, в области перенапряжений 0,02+0,05 В на анодных потенциодинамических $\varphi, \lg i$ -кривых при скоростях разверт-

ки потенциала $0,0002 \pm 20$ в/сек наблюдалось аномально быстрое увеличение скорости процесса с потенциалом ($\partial \lg i / \partial \varphi = 0,009 \pm 0,012$ в/порядок) и с концентрацией щелочи ($\partial \lg i / \partial \lg a_{\pm} = 4 \pm 6$). Найденная величина энергии активации составляла 10 ± 12 ккал/моль /1, 2/.

Дать кинетическую модель, объясняющую для такой узкой области перенапряжений аномально большое ускорение процесса, переходящее к тому же при всех скоростях развертки потенциала в кинетику пассивационного торможения, затруднительно /2/.

Поляризационные кривые были построены и из гальваностатических кривых заряжения по потенциалам средней части площадки активного растворения (φ_c) /3/. Для широкого интервала плотностей задаваемого тока в $8,1$ М КОН при $20^\circ \pm -40^\circ \text{C}$ и в $1 \pm 8,1$ М КОН при 20°C эти φ_c , $\lg i$ -кривые давали близкие с предыдущими кинетические параметры.

Нестационарный характер активного растворения кадмия в щелочи отчетливо проявлялся в потенциостатических условиях проведения процесса. Так, в характерной области перенапряжений $0,02 \pm 0,06$ в при любом заданном значении потенциала вначале наблюдалось ускорение процесса в 2 ± 3 раза, а затем торможение — скорость падала на $1,5 \pm 4$ порядка в зависимости от условий опыта.

Построенные по точкам минимума или максимума i, t -кривых $\varphi, \lg i$ -кривые имели тот же аномальный вид /1, 2/.

Интересными с этой точки зрения являются результаты гальванодинамических измерений при линейном и особенно при экспоненциальном возрастании тока. Такие гальванодинамические кривые на кадмиевом электроде в щелочи снимались нами при помощи автоматической установки на основе потенциостата П-5827, работающего в режиме низкочастотного программированного гальваностата. Задание тока осуществлялось по уравнению (1) со скоростью $i_0 = 0,1 \pm 10$ ма/см²·мин или по уравнению (2)-(2а) со скоростью возрастания логарифма тока w :

$$i = i_0 t \quad (1)$$

$$i = i_0 \cdot 10^{wt} \quad (2)$$

или

$$i = i_0 (10^{wt} - 1), \quad (2a)$$

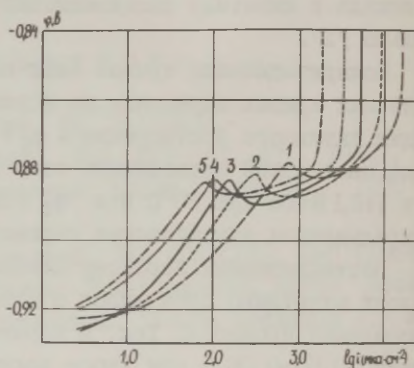
где w — изменяется от $0,1$ до 10 порядков/мин, $i_0 = 5$ мка/см².

Так как в варианте (2)-(2а) разрешение по току больше, то такие измерения предпочтительнее, чем (1).

Этим методом было изучено влияние концентрации щелочи, температуры, темпа снятия кривых (w), а также явление гистерезиса при задании поляризующего тока в прямом, а затем обратном направлениях. На рис.1 и 2 в качестве примера приведены гальванодинамические поляризационные кривые для 8,1 М КОН при 20°C.

Рис.1.

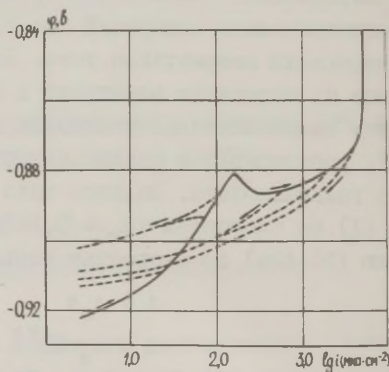
$\varphi, \lg i$ -кривые, полученные при экспоненциально возрастающем токе в 8,1 М КОН при 20°C. Скорость возрастания логарифма тока (w): 1 - 10; 2 - 2,5; 3 - 1,0; 4 - 0,5; 5 - 0,1 порядок/мин.



Как видно из рис.1 и 2, и в этом случае наблюдаются такие же кинетические закономерности, как и рассмотренные выше, и вполне согласующиеся с полученными ранее /4/ одним из авторов при последовательном темпометрическом снятии по точкам.

Рис.2.

$\varphi, \lg i$ -кривые, полученные при экспоненциально возрастающем токе в 8,1 М КОН при 20°C в прямом (сплошная) и обратных (пунктир) направлениях, $w = 1$ порядок/мин.



Поляризационные кривые (рис.1 и 2) особенно отчетливо выявляют нестационарность состояний поверхности в области

потенциалов активного растворения кадмия, которые и приводят к ускорению процесса при постоянной поляризации и даже в условиях ее снижения ($d\varphi/dlg i \leq 0$). Вслед за постоянным значением поляризации (рис. 1 и 2) при дальнейшем росте тока наблюдается некоторое ее увеличение. Наклон этого участка $\varphi, lg i$ -кривых $d\varphi/dlg i = 0,01$ в/порядок.

Наблюдаемые необычные кинетические закономерности активного растворения кадмия в щелочи интерпретируются нами с точки зрения представлений об экспоненциальном возрастании заполнения поверхности электрода гидроксильными ионами с потенциалом, специфическая адсорбция которых начинает проявляться при потенциалах несколько отрицательнее потенциала нулевого заряда $\varphi_{\epsilon=0} / 5$.

Предлагаемая кинетическая схема основана на течении процесса через обратимую стадию специфической адсорбции OH -ионов /6/, затем стадии более глубокого переноса заряда и образования относительно обратимого адсорбционного оксида. Последний в результате химического взаимодействия со специфически адсорбированными и локализованными во внутренней плоскости Гельмгольца гидроксильными ионами частично может удаляться с поверхности с последующей кристаллизацией из раствора в виде гидрооксида кадмия. Все это на определенном этапе и ведет к столь значительному ускорению процесса с потенциалом в области, близкой к $\varphi_{\epsilon=0}$.

Рассчитанный, исходя из этих кинетических предпосылок, порядок реакции по OH -ионам составляет 3+4, а поляризационный коэффициент $-0,015$ в/порядок.

Наблюдаемые нами эффекты кинетической необратимости состояния поверхности в области активного растворения кадмия (рис. 2) указывают, что наряду с обратимой адсорбцией OH -ионов необходимо учитывать и необратимую адсорбцию образующихся в ходе процесса кислородсодержащих частиц. Известно /7/, что последняя в зависимости от условий может приводить как к дополнительному ускорению, так и пассивации электродного процесса.

Эффекты кинетической необратимости состояний поверхности, очевидно, на определенном этапе и в случае кадмиевого электрода могут играть роль дополнительного кинетического фактора, который может усиливать аномальное ускорение процесса с потенциалом и концентрацией раствора щелочи.

В таком случае представляется возможным описание кинетики исследуемого процесса как результат реакции анодного растворения, идущей через обратимо адсорбированные кислородсодержащие частицы, и параллельно идущий процесс накопления необратимо адсорбированного окисла. Последнему приписывается двойственная функция: ускорения и торможения активного растворения $f(\theta)$, свойства которой зависят от степени заполнения поверхности этим окислом.

Конгруэнтное влияние функции этого заполнения на скорость анодного окисления кадмия рассматривается в виде

$$i = ka_{OH^-} \cdot \exp\left(\frac{\varphi F}{RT}\right) \cdot \exp(-f(\theta)) \quad (3)$$

при условии, что кинетика накопления необратимо адсорбированных частиц $\theta(t)$ подчиняется логарифмической изотерме Темкина. В рамках этих представлений удастся объяснить некоторые закономерности аномального ускорения и пассивации процесса при $\varphi = \text{const}$ или $\varphi = \varphi_0 + vt$ и др.

Л и т е р а т у р а

1. Л.А.Львова, Д.К.Грачев, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума, Тарту, I, 1968, с. 94, 98; III, 1972, с.83.
2. Д.К.Грачев, Канд. диссертация, Саратов, 1975.
3. И.А.Казаринов, Л.А.Львова, Д.К.Грачев, Ю.И.Объедков, Электрохимия, 10, 964 (1974).
4. Л.А.Львова, Тр. молодых ученых, вып. химич. I, Изд. Саратов. гос. ун-та, 1965, с.3.
5. В.А.Панин, Д.И.Лейкис, Л.А.Львова, Электрохимия, 8, 280 (1972).
6. Л.А.Львова, Д.К.Грачев, В.А.Панин, Электрохимия, 5, 627 (1969).
7. Б.Н.Кабанов, Электрохимия металлов и адсорбция, М., Изд-во "Наука", 1966, с.140.

ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА МИКРОМОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛОСКОСТЕЙ МЕДНОГО ЭЛЕКТРОДА

Н.И.Максимук, Л.Я.Егоров

Институт органической и физической химии
им. А.Е.Арбузова АН СССР

Ранее /1, 2/ было показано, что для отдельных кристаллографических граней монокристаллов медного электрода наблюдается эффект анизотропии потенциала нулевого заряда (п.н.з.). Однако недостаточная совершенность и гладкость поверхности примененных электрохимически полированных монокристаллов, по-видимому, снижала этот эффект.

В связи с этим представляло интерес определить п.н.з. и оценить эффект анизотропии для микромонокристаллических поверхностей, приготовленных без механического вмешательства. В данном исследовании микрограницы получались в процессе обратимого химического травления плоских, ориентированных с точностью не хуже 2° электрохимически полированных поверхностей (111) и (100) монокристаллов меди в специальных растворах. Ожидалось, что выход на поверхность видимой исследуемой плоскости граней с другими индексами должен влиять на смещение п.н.з.

Для вытравливания плоскостей (111) применялся травитель $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (300 г/л) /3/, а для плоскостей (100) — SnCl_2 (40 г/л) + HCl (1 л, $d=1,19$) /3/. Травлению подвергались плоскости куба (100) и октаэдра (111), выращенные способом вытягивания затравки из расплава.

Методика подготовки растворов и конструкция ячейки описаны ранее /1, 4/. Определение ориентировки и оценка деформационного состояния исследуемых монокристаллов проводились снятием рентгенограмм. Качество травления и фигуры травления оценивались на металлографическом микроскопе.

Электрохимически полированные монокристаллы после травления в соответствующем перемешиваемом растворе тщательно промывались тетрадистиллированной водой и помещались в рабочую ячейку для снятия C, φ -кривых с помощью моста Р-568 при частоте 220 гц.

На рис. I и 2 приведены экспериментальные зависимости дифференциальной емкости от потенциала электрода. Для удобства анализа изображены C, φ -кривые для 10^{-2} N раствора NaF. Более подробно зависимость дифференциальной емкости от потенциала исследовалась в $0,8-7 \cdot 10^{-3}$ N растворах NaF. В соответствии с теорией двойного электрического слоя зависимость обратной величины измеряемой емкости в точке минимума от обратной величины емкости диффузной части двойного слоя [5] представляла прямую линию, что служило основанием считать потенциалы минимумов за п.н.з. микромонокристаллических поверхностей электрода.

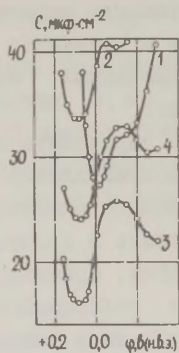


Рис. I.

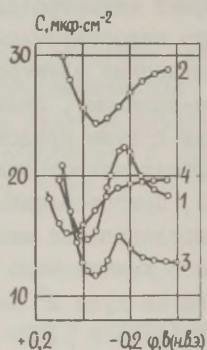


Рис. 2.

Рис. I. Кривые дифференциальной емкости: I – полированная монокристаллическая плоскость (III); 2 – травленные микромонокристаллические плоскости (III) на плоскости (III); 3 – полированный поликристалл; 4 – травленный поликристалл.

Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости: I – полированная монокристаллическая плоскость (III); 2 – травленная микромонокристаллическая плоскость (I00) на плоскости (III); 3 – полированная монокристаллическая плоскость (I00); 4 – травленная микромонокристаллическая плоскость (III) на плоскости (I00).

На рис. I приведены C, φ -кривые, снятые на электрохимически полированной плоскости (III) монокристалла и после вытравливания на ней микромонокристаллических плоскостей (III). Видно, что п.н.з. микромонокристаллической поверхности (III) смещен в анодную область на 100 мВ (кривая 2) по отношению к п.н.з. электрополированного монокристалла

того же индекса (кривая I). При этом, максимальная величина смещения составила 100 мв и зависела от типа травителя и времени травления.

Емкость во всех опытах была больше на микромонокристаллической поверхности, чем на электрополированной, что объясняется разным коэффициентом шероховатости.

На рис. I приведены кривые для электрополированного поликристалла до (кривая 3) и после (кривая 4) вытравливания микрограней (III). П.н.з. не изменился, т.е. травление на октаэдрическую грань приводит к одному и тому же значению п.н.з. у поликристаллического и октаэдрического электродов.

На рис. 2 приведены С, ф-кривые, снятые на плоскости (III) электрополированного монокристалла (кривая I) и после его травления, выявляющего микромонокристаллические плоскости (100) (кривая 2). Как видно, потенциал нулевого заряда микрограней (100) смещен на 25 мв отрицательнее п.н.з. монокристаллической плоскости (III) и оказывается равным п. н.з. электрополированной монокристаллической плоскости (100). Вытравливание микромонокристаллических плоскостей (III) на плоскость (100) электрополированного монокристалла (кривые 3 и 4) приводит к смещению п.н.з. в анодную область на 125 мв, т.е. смещается к п.н.з. микромонокристаллической плоскости (III).

Данные о величинах п.н.з. микрограней медного электрода представлены в таблице.

Таблица

Анизотропия п.н.з. микромонокристаллических поверхностей медного электрода, в (н.в.з.).

(III)			(100)		(110)	полукристалл	
П.н.з. поли- рован- ного эл-да	П.н.з. вытрав- ленной микро- грань (III)	П.н.з. вытрав- ленной микро- грань (100)	П.н.з. поли- рован- ного эл-да	П.н.з. вытрав- ленной микро- грань (III)	П.н.з. поли- рован- ного эл-да	П.н.з. поли- рован- ного эл-да	П.н.з. вытрав- ленной микро- грань (III)
-0,025	+0,075	-0,05	-0,05	+0,075	-0,125	+0,09	+0,075

Из таблицы видно, что эффект анизотропии п.н.з. микро-

монокристаллических плоскостей медного электрода существенно больше, чем плоских электрохимически полированных монокристаллов.

Этот эффект, очевидно, следует отнести за счет получения с помощью химического травления более совершенных структур поверхностей микрограней.

Зависимость установленных значений п.н.з. микромонокристаллических плоскостей (III) и (100) от теоретических значений работ выхода /6/ оказывается линейной, с угловым коэффициентом $-I$, который находится в согласии с теорией /7/ и экспериментальными данными для других металлов /8/.

Л и т е р а т у р а

1. И.М.Новосельский, Н.И.Максимук, Л.Я.Егоров, Электрохимия, 9, 1518 (1973).
2. И.М.Новосельский, Н.И.Коновских, Л.Я.Егоров, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах III. Материалы симпозиума, Тарту, 1972, с.195.
3. A.Gwathmay, A.Benton, J.Phys.Chem., 44, 35 (1940).
4. Л.Я.Егоров, И.М.Новосельский, Электрохимия, 6, 521 (1970).
5. R.Parsons, F.Zobel, J.Electroanalyt.Chem., 9, 333 (1965).
6. N.D.Lang, W.Kohn, Phys.Rev., 3B, 1215 (1971).
7. В.Новиковский, Е.Укше, А.Левин, Ж.физ.химии, 29, 1847 (1955).
8. A.Frumkin, Svensk Kem. Tidskrift, 77, 300 (1965).

ТОКИ "ПРОНИКНОВЕНИЯ" ИОНОВ ЧЕРЕЗ ПЛОТНЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ (КОРРОЗИОННЫЕ) ПЛЕНКИ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ

В.В.Малев

Институт цитологии АН СССР

При толщинах плотных адсорбционных (коррозионных) пленок, существенно превышающих размеры разряжающихся частиц, роль скачка потенциала электрод - раствор в кинетике соответствующего электродного процесса требует дополнительного обсуждения. Действительно, основная часть указанной разности потенциалов при этом приходится на пленку, и потому не может влиять непосредственно на величину энергии активации собственно электродной реакции.

Процесс прохождения ионов через пленку будем полагать состоящим в среднем из n последовательных стадий переноса так, что по толщине пленки можно считать распределенными $n+1$ потенциальных ям - равновесных мест связывания ионов. Для скоростей этих стадий переноса, $I_f^{(i)}$, можно записать обычное кинетическое уравнение

$$I_f^{(i)} = k_i \Theta_i - \rho_i \Theta_{i+1} \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (I)$$

где k_i , ρ_i - константы прямой и обратной реакций переноса, зависящие от скачка потенциала между i -ой и $i+1$ -ой ямами; Θ_i и Θ_{i+1} - степени заполнения "проникающими" ионами соседних потенциальных ям, концентрация вакантных мест в которых будет в дальнейшем ради простоты полагаться постоянной^{*}). Уравнение (I) должно быть дополнено выражением для скорости входа ионов в пленку

$$I_s = k_s c_0 - \rho_s \Theta_1 \quad (2)$$

и выхода из нее на электрод в результате электрохимической реакции

$$I_e = k_e \Theta_{n+1} - \rho_e \quad (3)$$

в которых c_0 - концентрация проникающих частиц в толще

^{*}) Эффектом изменения числа вакансий, например за счет зависимости адсорбции пленкообразующего вещества от потенциала электрода $/I/$, пренебрегается.

водного раствора; k_s, ρ_s и k_e, ρ_e - в общем случае потенциалозависимые константы соответствующих реакций.

В стационарном режиме протекания процесса скорости всех последовательных стадий должны совпадать между собой. Последнее означает наличие системы из $n+1$ -ого уравнения вида

$$I_s - I_F^{(1)} = 0; \quad I_F^{(i+1)} - I_F^{(i)} = 0; \quad I_F^{(n)} - I_e = 0 \quad (4)$$

$$(i=1, 2, \dots, n-1),$$

с помощью которой любая из степеней заполнения θ_i может быть выражена через концентрацию ионов в растворе и разность потенциалов электрод-раствор, входящую неявным образом в наборы констант $\{k_s, k_e, k_i\}$ и $\{\rho, \rho_e, \rho_i\}$. Подстановка полученного результата, например по θ_1 , в выражение для скорости инъекции ионов в пленку (2) дает возможность записать уравнение скорости процесса в обычных терминах электрохимической кинетики. В качестве примера, поясняющего описанную выше процедуру, получим выражение для тока "проникновения", ограничившись при этом внутренней частью системы (4). А именно, будем учитывать пока лишь стационарность "внутрипленочных" процессов переноса

$$I_F^{(i+1)} - I_F^{(i)} = 0 \quad (i=1, 2, \dots, n-1),$$

что в развернутой форме дает

$$k_1 \theta_1 = (\rho_1 + k_2) \theta_2 - \rho_2 \theta_3,$$

$$0 = -k_v \theta_v + (\rho_v + k_{v+1}) \theta_{v+1} - \rho_{v+1} \theta_{v+2}, \quad (4)$$

$$\rho_n \theta_{n+1} = -k_{n-1} \theta_{n-1} + (\rho_{n-1} + k_n) \theta_n \quad (v=2, 3, \dots, n-2).$$

С помощью известной техники решения систем линейных алгебраических уравнений нетрудно получить выражение для θ_2 через "поверхностные" степени заполнения θ_1 и θ_{n+1} , что при последующей подстановке в (1) (для $i=1$) приводит к следующему результату для тока "проникновения"

$$I_F = \left\{ \sum_{i=1}^n \frac{1}{\rho_i} \prod_{j=1}^i \frac{\rho_j}{k_j} \right\}^{-1} \left[\theta_1 - \theta_{n+1} \cdot \prod_{i=1}^n \frac{\rho_i}{k_i} \right]. \quad (5)$$

При однотипности внутрипленочных стадий переноса (все расстояния между соседними потенциальными ямами одинаковы и процесс переноса - адиабатический) для расчета эффективной константы переноса

$$\left\{ \sum_{i=1}^n \frac{1}{\rho_i} \prod_{j=1}^i \frac{\rho_j}{k_j} \right\}^{-1}$$

целесообразно привлечь правило Бренстеда /2/ -- линейной связи энергии активации с обобщенным тепловым эффектом реакции

$$\bar{E}_1 = E_0 - \alpha_1 \Delta Q_1, \quad \bar{E}_1 = E_0 + \beta_1 \Delta Q_1, \quad (6)$$

где E_0 -- стандартная энергия активации элементарной стадии; α_1, β_1 -- катодный и анодный коэффициенты переноса; $\Delta Q_1 = \Delta U_1 + \Delta \Phi_1$ -- обобщенный тепловой эффект i -ой стадии, равный сумме изменений некулоновской ΔU_1 и кулоновской $\Delta \Phi_1$ составляющих потенциальной энергии иона в ходе указанного процесса^{*}).

Если концентрации ионов в пленке малы, то электрическое поле в ней будет практически постоянно, и сама пленка может тогда рассматриваться как некий аналог слоя Гельмгольца. Поэтому при не слишком малых концентрациях электролита в водных растворах, отсутствии специфической адсорбции ионов на пленке и достаточно больших толщинах последней для скачка потенциала между соседними ямами можно записать

$$\Delta \Phi_1 = V/n \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (7)$$

где V -- разность потенциалов электрод-раствор в единицах кТ/е. Соотношения (6) и (7) позволяют записать явные выражения констант k_1, j_1 и выполнить в дальнейшем оценку параметров уравнения (5) для заданной формы кривой потенциальной энергии иона в пленке. Ниже приведены результаты подобного расчета в простейшем случае линейной зависимости суммарного теплового эффекта, Q_1 , от номера ямы, i ,

$$Q_1 = \sum_{k=1}^i \Delta Q_k = i \Delta Q_0, \text{ т.е. } \Delta Q_1 = \Delta Q_0 \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (8)$$

Как нетрудно показать, для тока проникновения I_F , при этом получается следующий результат:

$$I_F = j_0 \left\{ \frac{1 - \exp\left[-\frac{I}{n} |\Delta U_F + V|\right]}{1 - \exp[-|\Delta U_F + V|]} \right\} \times \\ \times \left\{ e_{1F} e^{-\alpha' |\Delta U_F + V|} - e_{n+1F} e^{\beta' |\Delta U_F + V|} \right\}, \quad (9)$$

где $j_0 = (kT/h) \cdot e^{-E_0}$ -- стандартная константа скорости; $\Delta U_F = \sum_{i=1}^n \Delta U_1$ -- суммарное изменение некулоновской составляющей потенциальной энергии иона на пленке; $\alpha' + \beta' = 1$ (или в об-

^{*} Величины энергий активации и теплового эффекта в (6) выражены в кТ-единицах, кулоновская составляющая $\Delta \Phi_1$ -- в кТ/е.

шем случае - заряду переносимого катиона) и

$$\alpha' = \begin{cases} 1 - I/2n & \text{при } \Delta U_F + V > 0; \\ I/2n & \text{при } \Delta U_F = 0; \\ I/2n & \text{при } \Delta U_F + V < 0. \end{cases} \quad (10)$$

Для больших по абсолютной величине тепловых эффектов ($|\Delta U_F + V| > n$) скорость проникновения записывается в традиционной форме

$$I_F = k_F \Theta_1 e^{-\alpha' V} - j_F \Theta_{n+1} e^{\beta' V},$$

однако смысл коэффициентов переноса в этом уравнении отличается от общепринятого. В обсуждаемом случае они отражают зависимость концентрации проникающих ионов в пленке от приложенного к ней напряжения. Согласно (10), значение кажущегося коэффициента переноса определяется формой кривой потенциальной энергии иона в пленке. Переход от положительных тепловых эффектов к отрицательным сопровождается уменьшением α' , что формально эквивалентно переходу от безбарьерного механизма разряда к безактивационному.

В заключение, по-видимому, следует отметить и аналогию рассматриваемых процессов переносу ионов через тонкие мембраны. Последнее позволяет в ряде случаев применить методы описания нестационарных процессов, разработанные в указанной области [3], к процессам проникновения ионов через плотные пленки на металлических электродах.

Л и т е р а т у р а

1. М.А. Дошкарёв, А.А. Крюкова, Ж. физ. химии, 23, 209 (1949).
2. А.Н. Фрунжин, В.С. Багоцкий, Э.А. Исфа, Б.Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., Изд-во МГУ, 1952.
3. В.С. Маркин, Ю.А. Чызмаджев, Индуцированный ионный транспорт, М., Изд-во "Наука", 1974.

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ЭЛЕКТРОДАХ ПРИ ВЫСОКИХ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ

Л. А. Миркин, М. Я. Фиошин

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Государственный научно-исследовательский и проектный
институт лакокрасочной промышленности

Как известно, многие важные процессы электрохимии протекают с участием органических веществ в области высоких положительных потенциалов, значительно превышающих значение обратимого кислородного (φ_0). К ним относятся ряд классов реакций органического /1-4/ и органо-неорганического /5-6/ синтеза полифункциональных соединений, электроосаждение покрытий путем "анафореза" /7/, электрохимически инициируемая полимеризация /8/. Несомненно влияние органических соединений на процессы растворения металлов в условиях их коррозии при $\varphi > \varphi_0$ /9/, а также электрохимической полировки /10/.

Большинство указанных процессов, или, по крайней мере, отдельные их стадии несомненно носят гетерогенный характер, что предопределяет необходимость изучения адсорбционного поведения органических веществ при $\varphi > \varphi_0$.

Если адсорбция простых органических соединений на металлах платиновой группы при $\varphi < \varphi_0$ исследована за последние 10-15 лет довольно подробно, то область $\varphi > \varphi_0$ изучена в таком аспекте в значительно меньшей степени. Это объясняется существенными трудностями, с которыми сталкивается применение известных методов измерения адсорбции /11/ в условиях интенсивного газовыделения, образования сложного спектра поверхностных окислов, включающего фазовые, хемосорбционные, "дермасорбционные" слои различного состава и прочности связи с металлом.

Ранее в электрохимии были распространены представления, согласно которым при высоких анодных потенциалах хемосорбция органических веществ исключена из-за их окисления выделяющимся кислородом, полупродуктами разряда воды и OH^- -ионов, вытеснения поверхностными окислами, анионами или дипо-

лями воды /I2-I4/, широко применялась анодная "очистка" электродов при потенциалах выделения O_2 /II/. Подобная точка зрения в зарубежной литературе поддерживалась до недавнего времени /I5, I6/ и лишь в последние годы опровергается экспериментальными результатами /I7, I8/. Возможность хемосорбции органических молекул на платине при $\varphi > \varphi_0$ (вплоть до 3,0 в) из водных и спиртовых растворов карбоксилатов была установлена в работах /I9-22/ на примере конъюгированных диенов ($\varphi_{I/2} \approx 3$ в), затем была зафиксирована для других систем /23, 24/. Дальнейшие исследования показали общий характер обнаруженного явления /25-48/.

Для изучения адсорбции органических веществ при высоких потенциалах ранее использовались, в основном, косвенные электрохимические методы, в частности, кулонометрические методы адсорбционного вытеснения, методы депрессии емкости и псевдоемкости, метод ингибирования окислительных реакций /3, 4/, однако, как подчеркивалось /35, 4I/, все они имеют существенные ограничения, что не всегда учитывается в литературе, и, по-видимому, дают надежную информацию только при комплексном использовании. Интерпретация результатов измерений особенно осложняется применительно к легко окисляющимся соединениям вследствие того, что наблюдаемые эффекты могут относиться к продуктам окисления, например, анионам карбоновых кислот (адсорбция анионов в этой области φ доказана прямыми методами /49/).

В ряде случаев соблюдается количественное соответствие между критериями заполнения поверхности органическим адсорбатом, характерными для различных методов /2I, 22, 3I/ (рис. I).

Для исследования адсорбционных явлений в указанных условиях наиболее целесообразно сочетание электрохимических измерений с методами непосредственной индикации, в частности, радиохимическими. Сопоставительный анализ результатов измерений позволяет в этом случае сделать заключения о стехиометрии вытеснения хемосорбированного кислорода, относительном распределении адсорбированного вещества на окисле и внутри него и др. /4I/.

Полезным дополнением к перечисленным выше методам индикации адсорбированного вещества является "метод фиксации акцептором", основанный на идентификации стабильных продук-

тов реакции электрогенерированных короткоживущих радикалов с молекулами адсорбата /51/.

В работах /41-48, 56/ предпринято исследование адсорбции ряда органических веществ: ароматических углеводов /41, 43/, спиртов, карбоновых кислот /44, 45, 47, 48, 56/, тиомочевины /46/ на гладкой платине вплоть до потенциалов $\varphi_{\text{г}} \approx 2,5-3$ в с комплексным использованием электрохимических и радиохимического методов. Непосредственные адсорбционные измерения с помощью соединений, меченых радиоактивными изотопами, полностью подтвердили как сам факт хемосорбции органических молекул при $\varphi > \varphi_0$, так и основные количественные закономерности, найденные ранее /20-23/. Анализ накопленного экспериментального материала позволяет уже сейчас сделать некоторые обобщения, касающиеся закономерностей адсорбции органических веществ на окисленной платине и, по-видимому, родии /37, 56/.

Адсорбция органических соединений, по крайней мере, значительной части адсорбата, как правило, необратима, сопровождается вытеснением хемосорбированного кислорода. В целом наблюдается широкий спектр энергетических состояний, включающий слабо связанные частицы /44/.

Зависимость заполнения от потенциала имеет полиэкстремальный характер. Помимо известного максимума в двойнослойной области на $\Gamma(\theta), \varphi$ -кривых на окисленных Pt и Rh обычно проявляется еще ряд максимумов, один из которых для многих веществ совпадает с потенциалом достижения предельного заполнения платины хемосорбированным кислородом (такое совпадение, однако, наблюдается не всегда /45/).

В ряду однотипных соединений близкого молекулярного веса более высокую адсорбируемость обнаруживают соединения с кратными связями.

В отличие от неокисленной гладкой и платинированной Pt, на которых происходит глубокая деструкция молекул, адсорбция органических соединений на окисленном металле может проявлять себя как ассоциативная /4, 38, 51/.

В противоположность области низких потенциалов, при $\varphi > \varphi_0$ зависимость заполнения от концентрации c не имеет унифицированного вида. В некоторых случаях она удовлетворительно описывается уравнениями изотермы Темкина с величиной фактора неоднородности f , зависящей от потенциала /3,4,50/

$$\Theta = I/f \ln (Bc)$$

или изотермы Фрумкина /36, 42/

$$Bc = \frac{\Theta}{I - \Theta} \exp(f^* \Theta) .$$

В других, как например, для спиртов /44, 48/ или кислот /45/ лучше согласуется с уравнением Фрейндлиха (рис.1, 2) $\Theta = kc^{1/n}$.

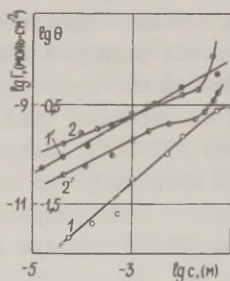


Рис.1.

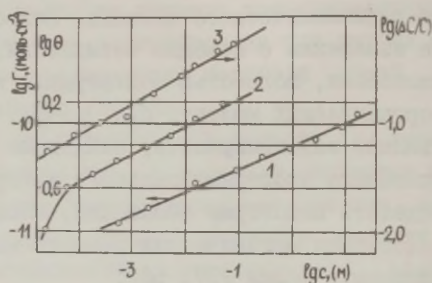


Рис.2.

Рис.1. Зависимость адсорбции Γ и степени заполнения Θ от концентрации: 1,1' - дихлоруксусная кислота; 2,2' - гексанол; 1, 2 - данные потенциодинамического метода; 1', 2' - данные радиохимического метода.

Рис.2. Зависимость адсорбции Γ , степени заполнения Θ и депрессии емкости $\Delta C/C$ от концентрации: 1 - этанол, потенциодинамический метод /48/, 2 - этанол, радиохимические измерения /44/; 3 - амиловый спирт, импедансные измерения (построено по данным /37/ для родия).

С учетом данных /57/ этот тип изотермы, соответствующий экспоненциально-неоднородной поверхности, по-видимому, является наиболее типичным для окисленных электродов.

Кинетика адсорбции и десорбции описывается степенными уравнениями типа Бенхема-Барта (Квана) /23, 44, 50/

$$\Theta = k \tau^{1/n}$$

или Зельдовича-Рогинского /36/

$$\Theta = A + I/\alpha f \ln \tau .$$

Для некоторых веществ (бензол, нафталин, гексанол) обнаружен эффект образования полислоистых покрытий при концен-

трациях $\sigma' \geq (0,1-0,2) \sigma_{\text{насыщ}}$ /41, 43/.

В соответствии с моделью поверхностного электронного газа /52, 53/ на неоднородных поверхностях адсорбированное вещество может не только блокировать активные центры, но и оказывать существенное влияние на кинетику окисления и энергию адсорбции на незанятых участках. Знак эффекта будет, по-видимому, определяться природой адсорбата и окислительного процесса. Как правило, наблюдается ингибирование окисления, нередко имеющее селективный характер /54/.

В работах /23, 35/ обнаружены эффекты другого знака, а именно селективное промотирование реакции электроокисления /23/, а также "стимулирующее" действие адсорбата на посадку кислорода /35/.

В ряде исследований предприняты попытки истолковать природу и особенности адсорбционных явлений для органических веществ при высоких потенциалах.

В первых работах /19-23/ принималось, что высокая энергия связи адсорбата с металлом, определяющая его стабилизацию по отношению к окислению выделяющимся кислородом, обусловлена наличием в его молекуле валентно-ненасыщенных групп, взаимодействие π -электронов которых с положительно заряженной поверхностью анода приводит к образованию прочных хемосорбционных соединений (типа π -комплексов). Взгляды, касающиеся природы адсорбционных эффектов при $\varphi > \varphi_0$, получили дальнейшее развитие в работах Тюрина и сотр. /29, 33/ на основе лигандной теории хемосорбции /55/. Как отмечалось /4/, обе трактовки имеют, однако, ряд недостатков. В недавних исследованиях комплексно-адсорбционная модель подвергается дальнейшему уточнению /56/. В работах Веселовского, Касаткина и Яковлевой /5, 6/ развивается концепция, связывающая изменение адсорбционной и каталитической активности окисленных металлов с трансформацией поверхностных кислородных соединений, приводящей к появлению областей с пониженным зарядом поверхности. Для создания теории адсорбционных процессов в указанных условиях необходимо дальнейшее накопление экспериментального материала, развитие методических решений, желательно с привлечением спектральных методов.

Практическое значение явления адсорбции органических веществ на электродах заключается, прежде всего, в возможности осуществления новых типов реакций, направленного элект-

тросинтеза ценных соединений путем "фиксации" молекулой-адсорбатом лабильных промежуточных продуктов, радикального типа, возникающих при $\varphi > \varphi_0$; многие из этих процессов не имеют химических аналогов /3, 4/. Глубокая модификация поверхностных слоев в присутствии органических веществ в этом диапазоне φ вызывает необычные электрокаталитические эффекты, позволяющие увеличить скорость и селективность электроокисления, проводить процессы, осуществление которых ранее не удавалось /58/.

Несомненно существенное влияние адсорбции органических компонентов электролита на процессы формирования полимерных покрытий при электроосаждении /59/, а также на растворение металлов при $\varphi > \varphi_0$. Подробнее прикладные аспекты изложены в /60/.

Л и т е р а т у р а

1. М.Я.Фиошин, Л.А.Миркин, сб. "Итоги науки и техники. Электрохимия 1966", М., 1968, с.144.
2. L.Eberson, H.Schäfer, Fortschr.chem.Forsch., 21, 1 (1971).
3. Л.А.Миркин, Ю.М.Тюрин, сб. "Электросинтез и механизм органических реакций", М., Изд-во "Наука", 1973, с.181.
4. М.Я.Фиошин, Л.А.Миркин, сб. "Итоги науки и техники. Электрохимия", 8, М., 1973, с.273.
5. В.И.Веселовский, А.А.Раков, Э.В.Касаткин, А.А.Яковлева, сб. "Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии", М., Изд-во "Наука", 1972, с.132.
6. Э.В.Касаткин, В.Л.Веселовский, А.А.Раков, А.А.Яковлева, Пятое всесоюзное совещание по электрохимии. Тезисы докладов I, М., 1974, с.199.
7. К.Ф.Чуприна, Л.В.Нипберг, С.В.Якубович, С.М.Фиргер, Защита металлов, 7, 685 (1971).
8. М.Я.Фиошин, Е.П.Ковальчук, Н.С.Цветков, Электрохимия, 5, 1188 (1969); Е.П.Ковальчук, М.Я.Фиошин, Н.С.Цветков, В.А.Гнутенко, Электрохимия, 10, 1044 (1974).
9. А.Н.Чемоданов, Ю.М.Миронов, Пятое всесоюзное совещание по электрохимии. Тезисы докладов II, М., 1974, с.271.
10. В.М.Штанько, П.П.Карязин, С.Н.Сироткин, С.Н.Кужильная, Пятое всесоюзное совещание по электрохимии. Тезисы докладов II, М., 1974, с.276; В.М.Штанько, П.П.Карязин, Элек-

трохимия, 9, I3I5 (1973).

- II. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.В.Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, М., Изд-во "Наука", 1968.
- I2. M.W.Breiter, *Electrochim. Acta*, 7, 533 (1962); *J.Electrochem.Soc.*, 110, 449 (1963).
- I3. S.Gilman, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 466, 481 (1966).
- I4. A.K.Vijh, B.E.Conway, *Chem.Revs.*, 67, 623 (1967).
- I5. A.T.Kuhn, I.G.Sunderland, *Electrochim. Acta*, 18, 119 (1973).
- I6. F.Bruno, J.-E.Dubois, *Electrochim. Acta*, 17, 1161(1972).
- I7. F.Bruno, J.-E.Dubois, *Bull.Soc.chim. France*, N 7-8, 2270 (1973).
- I8. L.Eberson, H.Sternerup, *Acta Chim. Scand.*, 26, 1431(1972); L.Eberson, G.Ride-Petterson, *Acta Chim. Scand.*, 27, 1159 (1973).
- I9. Л.А.Миркинд, М.Я.Фиошин, Научно-техническая конференция МХТИ (тезисы докладов), 1963, с.23.
20. Л.А.Миркинд, М.Я.Фиошин, ДАН СССР, I54, II63 (1964).
- 2I. Л.А.Миркинд, М.Я.Фиошин, В.И.Романов, *Ж.физ.химии*, 38, 223, 2840 (1964).
22. Л.А.Миркинд, М.Я.Фиошин, Д.Константинеску, *Электрохимия*, 2, IO3, IO95 (1966).
23. А.Г.Корниенко, Л.А.Миркинд, М.Я.Фиошин, *Электрохимия*, 3, I370 (1967); 4, 69 (1968); Труды МХТИ, 58, I26 (1968).
24. И.А.Авруцкая, М.Я.Фиошин, *Электрохимия*, 2, 920 (1966).
25. Н.Г.Бахчисорайцян, Г.А.Кокорев, А.Б.Груздев, Тезисы докладов III-твей Всесоюзной конференции по каталитическим реакциям в жидкой фазе, Алма-Ата, 1970, с.77.
26. А.Г.Корниенко, Канд. диссертация, М., 1967.
27. М.Ж.Журинов, Канд. диссертация, М., 1969.
28. Ю.М.Тюрин, Г.Ф.Володин, *Электрохимия*, 5, I203 (1969); 6, II86 (1970).
29. Ю.М.Тюрин, Г.Н.Афоньшин, Г.Ф.Володин, В.Е.Гончарук, *Электрохимия*, 6, I854 (1970).
30. М.А.Хризолитова, Л.А.Миркинд, Ю.Б.Васильев, М.Я.Фиошин, В.С.Багоцкий, *Электрохимия*, 8, 548, IO04 (1972).
- 3I. В.И.Наумов, Ю.М.Тюрин, *Электрохимия*, 8, I220 (1972); 9, IOII (1973).
32. Г.Ф.Володин, Ю.М.Тюрин, *Электрохимия*, 7, 233 (197I).

33. Г.Н.Афоньшин, Г.Ф.Володин, Ю.М.Тюрин, *Электрохимия*, 7, 1338 (1971); Ю.М.Тюрин, Г.В.Володин, В.С.Падучева, *Электрохимия*, 7, 1872 (1971).
34. Ю.М.Тюрин, Г.Ф.Володин, Л.А.Смирнова, Ю.В.Батталова, *Электрохимия*, 9, 532 (1973).
35. Л.А.Миркин, М.Я.Фиошин, А.Г.Дубинин, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах III. Материалы симпозиума, Тарту, 1972, с.179; *Электрохимия*, 8, 794 (1972).
36. Л.А.Миркин, М.Я.Фиошин, А.Г.Дубинин, *Электрохимия*, 9, 257 (1973).
37. В.И.Наумов, Ю.М.Тюрин, *Электрохимия*, 9, 426 (1973); Ю.М.Тюрин, В.И.Тюрин, В.Н.Флеров, Ю.В.Батталова, *Электрохимия*, 10, 1119 (1974).
38. В.И.Наумов, Ю.М.Тюрин, *Электрохимия*, 10, 413 (1974).
39. Л.А.Миркин, М.Я.Фиошин, К.Г.Богословский, *Электрохимия*, 9, 286 (1973).
40. Ю.М.Тюрин, Г.В.Володин, В.И.Наумов, Л.А.Смирнова, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах III. Материалы симпозиума, Тарту, 1972, с.258.
41. Л.А.Миркин, В.Е.Казаринов, А.Г.Дубинин, М.Я.Фиошин, *Электрохимия*, 9, 1067, 1069 (1973).
42. Л.А.Миркин, М.Я.Фиошин, А.Г.Дубинин, К.Г.Богословский, *Электрохимия*, 10, 1037 (1974).
43. В.Е.Казаринов, Л.А.Миркин, А.Г.Дубинин, М.Я.Фиошин, ДАН СССР, 208, 1130 (1973).
44. Л.А.Миркин, В.Е.Казаринов, А.Г.Дубинин, М.Я.Фиошин, *Электрохимия*, 10, 1307 (1974).
45. А.Г.Дубинин, Л.А.Миркин, В.Е.Казаринов, М.Я.Фиошин, сб. "Каталитические реакции в жидкой фазе", 2, Алма-Ата, 1974, с.352.
46. В.Е.Казаринов, В.Н.Андреев, *Электрохимия*, 10, 1561 (1974).
47. А.А.Яковлева, С.Н.Кайдалова, Я.Б.Скуратник, В.И.Веселовский, *Электрохимия*, 8, 1799 (1972); А.А.Яковлева, В.И.Веселовский, Е.И.Товпинец, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах III. Материалы симпозиума, Тарту, 1972, с.305.
48. Л.А.Миркин, Е.С.Бобина, сб. "Каталитические реакции в жидкой фазе", 2, Алма-Ата, 1974, с.478.
49. В.Е.Казаринов, *Электрохимия*, 2, 1389 (1966); В.Е.Казаринов, Г.П.Гирин, *Электрохимия*, 3, 103 (1967).

50. Л.А.Миркин, М.Я.Фиошин, сб. "Каталитические реакции в жидкой фазе", Алма-Ата, Изд-во "Наука" Каз.ССР, 1972, с.121.
 51. Л.А.Миркин, М.Я.Фиошин, сб. "Каталитические реакции в жидкой фазе", Алма-Ата, Изд-во "Наука" Каз.ССР, 1972, с.226.
 52. М.И.Темкин, "Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности", М., Изд. АН СССР, 1955, с.494.
 53. Л.И.Кришталек, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах II. Материалы симпозиума, Тарту, 1970, с.210.
 54. T.Bajerano, C.Forgacs, E.Gileadi, J.Electroanal.Chem., 27, 69 (1970); T.Bajerano, E.Gileadi, J.Electroanal.Chem., 38, 137 (1972).
 55. С.З.Рогинский, сб. "Хемосорбция и ее роль в катализе", М., Изд-во "Наука", 1970, с.56.
 56. Ю.М.Тюрин, Ю.В.Батталова, В.И.Наумов, Л.А.Смирнова, Пятое всесоюзное совещание по электрохимии. Тезисы докладов I, М., 1974, с.330.
 57. Н.А.Балашова, М.И.Кулезнева, Н.Г.Горохова, сб. "Каталитические реакции в жидкой фазе", 2, Алма-Ата, 1974, с.351.
 58. Л.А.Миркин, М.Я.Фиошин, Л.В.Анискова, ДАН СССР, 219, 1127 (1974).
 59. L.A.Mirkind, XII Kongress FATJPEK, Verlag Chemie GmbH, BRD, 1974, p.607.
 60. Л.А.Миркин, Пятое всесоюзное совещание по электрохимии. Тезисы докладов I, М., 1974, с.253.
-

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТОДА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Л.Н.Некрасов, Л.Н.Выходцева, Нгуэн Суан

Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Настоящее сообщение носит предварительный характер и посвящено выяснению возможных причин влияния материала электрода на кинетические закономерности катодного восстановления ароматических альдегидов и кетонов в щелочных водных и водно-спиртовых растворах. Методами вращающегося дискового и дискового электрода с кольцом /I/ исследовались процессы электровосстановления бензальдегида, ацетофенона, бензофенона и флуоренона на электродах из золота, амальгамированного золота, висмута, олова, свинца, индия и кадмия, характеризующихся достаточно высокими значениями перенапряжения водорода и существенно отличающихся друг от друга положением потенциала нулевого заряда (п.н.з.).

В зависимости от природы металла и деполяризатора катодные поляризационные кривые могут состоять из одной или двух одноэлектронных волн, либо из одной двухэлектронной волны (рис.1). В области потенциалов первой одноэлектронной волны происходит образование анион-радикалов (АР), которые затем превращаются в гидродимер. В области второй одноэлектронной волны, которая нередко маскируется током разряда молекул воды или ионов щелочного металла, происходит синтез одноатомного спирта. Последний процесс имеет место также при всех потенциалах двухэлектронной волны на диске. Числа электронов n_d , характеризующие первую волну на дисковых электродах из разных металлов, приведены в таблице, которая содержит также значения п.н.з., найденные, правда, в несколько иных условиях /2/.

Посредством изучения состава промежуточных продуктов катодных реакций на кольцевом электроде было установлено, что на всех исследованных металлах независимо от величины n_d осуществляется стадийный механизм синтеза ароматичес-

ких спиртов, состоящий в последовательном присоединении к исходным молекулам двух электронов и двух протонов. При этом процесс переноса первого электрона практически обратим и его скорость не зависит от материала электрода. Напротив, скорость второй (необратимой) стадии реакции – восстановления кетильных АР в спирт – в значительной мере определяется природой катода, о чем свидетельствуют, например, данные по электровосстановлению флуоренона, представленные на рис. 2.

Таблица

Металл П.н.з., в (н.к.з.)	Au	Hg(Au)	Bi	Sn	Pb	In	Cd
	-0,09	-0,476	-0,67	-0,71	-0,87	-0,93	-1,033
Вещество	n _d						
Бензальдегид	I	I	-	I	I	I	2
Бензофенон	I	I	-	2	2	2	2
Ацетофенон	-	I	-	I	I	I	I
Флуоренон (pH=14)	I	I	I	I	I	I	I
Флуоренон (pH=11,2)	-	I	-	2	I	2	2

Анализ экспериментальных результатов позволил выявить следующую отчетливо проявляющуюся, хотя и не вполне строгую тенденцию: смещение п.н.з. металла в область более отрицательных потенциалов в общем приводит к ускорению второй стадии реакции, что выражается в сдвиге $\varphi_{I/2}$ соответствующей волны в положительную сторону. В ряде случаев сдвиг $\varphi_{I/2}$ оказывается настолько большим, что происходит полное слияние одноэлектронных волн в одну двухэлектронную (таблица).

Влияние материала электрода на кинетику процесса может быть обусловлено целым рядом причин. Мы рассмотрим лишь те из них, которые могут способствовать объяснению упомянутой выше закономерности.

Поскольку речь идет о восстановлении АР на отрицательно заряженной поверхности металлов, то существенную роль даже в сравнительно концентрированных растворах фона должен иг-

рать ψ_1 — потенциал, отрицательное значение которого при $\varphi_D = \text{const}$ падает по абсолютной величине по мере сдвига п.н.з. в отрицательную сторону. Скорость электродного процесса в этом случае будет возрастать. Как показывает сопоставление экспериментальных данных по кинетике восстановления флуоренона на Hg(Au) и Bi электродах, ускорение реакции на Bi ($\Delta\varphi_{I/2} = 40$ мВ), по-видимому, в значительной мере вызывается именно такой причиной.

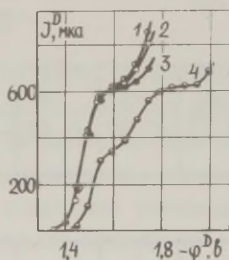


Рис. 1.

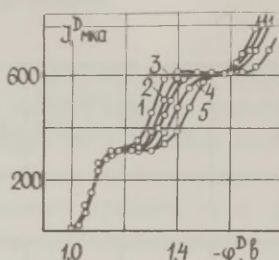


Рис. 2.

Рис. 1. Поляризационные кривые электровосстановления бензофенона ($c = 5 \cdot 10^{-3}$ М) в 1 М растворе NaOH, содержащем 50% (об.) этилового спирта на электродах: 1 — Sn; 2 — Pb; 3 — Cd; 4 — Hg при $m = 2900$ об/мин.

Рис. 2. Поляризационные кривые электровосстановления флуоренона ($c = 5 \cdot 10^{-3}$ М) на дисках из Cd (1), Sn (2), In (3), Pb (4) и Hg(Au) (5) при $m = 2900$ об/мин.

Оставаясь в рамках таких представлений, нельзя, однако, объяснить столь сильного различия $\varphi_{I/2}$, какое наблюдается, например, в случае восстановления бензальдегида на Hg (Au), In и Cd электродах: $(\varphi_{I/2})_{Hg} \approx -2,05$ в, $(\varphi_{I/2})_{In} \approx -1,65$ в, а для двухэлектронной волны на Cd $\varphi_{3/4} = -1,5$ в. Дополнительное ускорение процесса может вызываться специфической адсорбцией AP, приводящей к снижению энергии активации процесса тем больше, чем меньше по абсолютной величине отрицательный заряд поверхности электрода.

Еще одной причиной повышения скорости восстановления AP на некоторых металлах, как показывает опыт, является протонирование AP, предшествующее переносу электрона. Так, в отличие от амальгамированного электрода, $\varphi_{I/2}$ восстановления AP флуоренона на котором в интервале $11 \leq pH \leq 14$ не зависит

от кислотности раствора, значения потенциала полуволны для того же процесса на Pb, Sn, In и Cd сдвигаются в положительную сторону по мере понижения pH среды. В растворах с $\text{pH}=11,2$ ускорение реакции настолько велико, что обе катодные волны восстановления флуоренона на дисках из Cd, In и Sn сливаются в одну двухэлектронную волну (таблица).

Скорость протонирования AP также может быть связана с положением п.н.з. металла, поскольку этот процесс происходит на границе фаз и замедляется при снижении поверхностной концентрации AP, вызываемом увеличением заряда поверхности электрода.

Не исключено, что ускорению протонирования AP, а, следовательно, и второй стадии реакции в целом, способствует и повышение гидрофильности поверхности металла, возрастающей примерно в той же последовательности, в какой происходит сдвиг п.н.з. в сторону отрицательных значений.

Л и т е р а т у р а

1. А.Н.Фрумкин, Л.Н.Некрасов, ДАН СССР, 126, 115 (1959).
2. А.Н.Фрумкин, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах III. Материалы симпозиума, Тарту, 1972, с.5.

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНОВ И ПРИРОДА МЕТАЛЛА

Н.В.Николаева-Федорович

Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Исследование восстановления некоторых анионов на различных электродах дало возможность впервые количественно установить зависимость скорости реакций от природы металла. Это связано с тем, что при электровосстановлении, например, анионов персульфата, тетратионата, феррицианида специфическая адсорбция реагирующей частицы и продукта реакции в об-

ласти высоких отрицательных потенциалов отсутствует и в предположении медленности стадии электронного перехода скорость реакции i равна

$$i = k c_A \exp \left[\frac{\alpha F}{RT} \left(-\varphi + \frac{n_1 + \alpha}{\alpha} \psi_1 \right) \right], \quad (I)$$

где c и n_1 — концентрация и заряд реагирующей частицы в объеме раствора, соответственно; ψ_1 — среднее значение потенциала в плоскости, в которой сосредоточены центры зарядов реагирующих частиц в переходном состоянии реакции, k — константа скорости реакции. Уравнение (I) выведено в предположении, что реагирующая частица в переходном состоянии реакции находится в равновесии с частицами в глубине раствора в соответствии с уравнением Больцмана и структура двойного электрического слоя описывается теорией Штерна-Грэма /1-3/.

В /4/ впервые было показано, что k не зависит от природы металла и, что, следовательно, работа выхода электрона в вакуум не входит непосредственно в уравнение электрохимической кинетики. Это связано с тем, что при протекании реакции на различных электродах электрон выходит из металла не в вакуум, а в раствор электролита и проходит при этом через электрическое поле двойного слоя. Скачок потенциала в этом поле различен для разных металлов, поскольку различны значения потенциалов нулевого заряда $\varphi_E = 0$. Если сопоставление скоростей реакций проводить при одинаковых потенциалах, измеренных относительно постоянного электрода сравнения, то это различие точно компенсирует разницу в работах выхода электрона из металла в раствор /5, 6/. Указанный вывод правилен только в том случае, если электрон проходит через все поле двойного слоя. В разбавленных растворах переход электрона к восстанавливающейся частице происходит на расстояниях от поверхности металла, меньших толщин двойного слоя, и скорость реакций зависит от ψ_1 -потенциала, величина и знак которого определяются положением потенциала нулевого заряда. Это приводит к тому, что зависимость $\lg i$ от φ (I) должна выражаться кривой с максимумом тока при положительных зарядах поверхности и минимумом при отрицательных зарядах поверхности. Такая форма поляризационной кривой в настоящее время получена только в случае восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$

на амальгамированном медном электроде /3/.

В то же время уменьшение тока в области потенциалов нулевого заряда при дальнейшем возрастании скорости реакции с ростом отрицательного значения электродного потенциала наблюдается при восстановлении анионов персульфата, тетратионата, феррицианида на электродах из ртути, сурьмы, висмута, кадмия, свинца, индия, таллия, сплавов индий-галлий, таллий-галлий, амальгам индия и таллия. В случае разряда аниона феррицианида минимум на поляризационной кривой выражен слабее и скорость процесса после спада тока лишь медленно возрастает с ростом отрицательного заряда, что связано со значительно большим отталкиванием трехзарядного аниона от отрицательно заряженной поверхности электрода, препятствующим возрастанию тока при отрицательных зарядах.

На рис. I приведены поляризационные кривые восстановления $S_2O_8^{2-}$ на монокристалле серебра (грань 100), причем при отрицательных зарядах поверхности в разбавленных растворах фона наблюдается резко выраженный минимум тока. Скорость реакции восстановления исследованных анионов возрастает с увеличением концентрации постороннего электролита и увеличением радиуса катиона фона, причем снятие торможения реакции восстановления анионов наблюдается при тем меньших концентрациях фона, чем более отрицателен потенциал нулевого заряда электрода. Для проверки применимости уравнения (I) к реакциям разряда анионов рассчитывался заряд реагирующей частицы в объеме раствора из зависимости i от φ и концентрации катионов с

$$-n_1 = n_2 \left(\frac{\partial \ln i}{\partial \ln c} \right)_{\varphi} - (RT/n_2 F) \ln c; c_A, \quad (2)$$

где n_2 - заряд катиона фона /7, 8/.

Для реакций разряда персульфата, тетратионата, феррицианида на электродах из сурьмы, висмута, олова, кадмия, свинца, серебра, золота, ртути, таллия наблюдается линейная зависимость $\lg i$ от $\lg c$ во всей исследуемой области концентраций электролита фона. Было найдено, что значения n_1 , определенные по этому способу, действительно близки к -2 в случае двухзарядных анионов, и к -3 в случае трехзарядного аниона по мере увеличения катодного потенциала (при $n_2=1$).

Сопоставление зависимостей $\lg i$ от φ на исследованных

металлах было проведено для реакций разряда анионов персульфата, тетратионата и феррицианида. Скорость восстановления исследованных анионов при всех потенциалах возрастает при переходе к электродам с более отрицательным значением потенциала нулевого заряда, т.е. при переходе от сурьмы к висмуту, олову, свинцу и кадмию (рис.2).

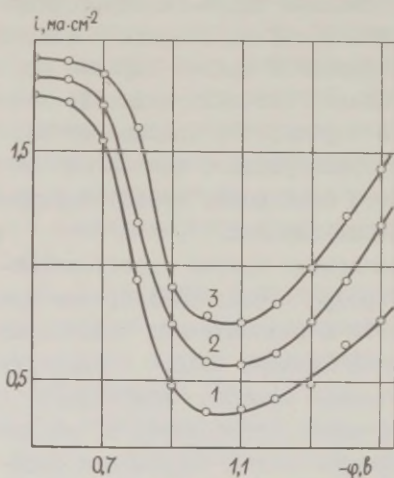


Рис. 1.

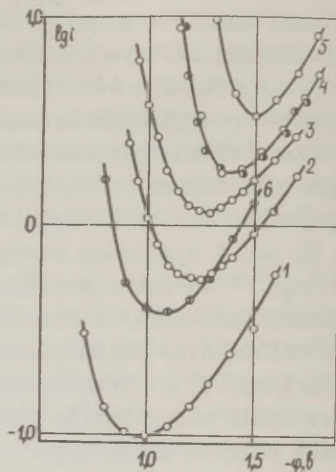


Рис. 2.

Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления IO_3^- и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на вращающемся дисковом электроде из серебра (грань 100): с добавками KF: 1 - $0,9 \cdot 10^{-2}$; 2 - $1,4 \cdot 10^{-2}$; 3 - $1,9 \cdot 10^{-2}$ и .

Рис. 2. Зависимость скорости восстановления IO_3^- и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ от потенциала в присутствии $9 \cdot 10^{-3}$ и KF на электродах из: 1 - Sb, 2 - Bi, 3 - Sn, 4 - \circ Pb, \bullet In, 5 - Cd, 6 - Ag(100).

Эта закономерность сохраняется и при разряде анионов на различных гранях монокристалла висмута и серебра. Увеличение скорости разряда особенно сильно выражено в области потенциалов нулевых зарядов электродов и уменьшается с увеличением отрицательного значения потенциала электрода, что связано с логарифмической зависимостью ψ_1 - потенциала от $-\varphi$. Однако поляризационные кривые восстановления аниона персульфата на электродах из свинца и индия совпадают, хотя скорость разряда на индии должна была бы быть больше, чем на свинцовом электроде, в соответствии с более отрицательным

значением $\varphi_{\varepsilon=0}$ индия. Это может быть объяснено более высоким значением дифференциальной емкости плотного слоя индия и соответственно более высоким значением отрицательного заряда поверхности при $\varphi = \text{const}$ /9/, вследствие чего отталкивание анионов, особенно аниона феррицианида в случае индия выражено сильнее, чем на свинцовом электроде.

Скорость восстановления аниона персульфата на серебре (грань 100) при не очень высоких отрицательных зарядах поверхности меньше, чем на электродах с более отрицательным значением $\varphi_{\varepsilon=0}$, а при высоких отрицательных зарядах скорость разряда значительно выше. Если учесть влияние двойного электрического слоя на изменение концентрации восстанавливающихся частиц и энергии активации реакции, то зависимость скорости в координатах $\lg i + n_{\Gamma} F \psi_0 / 2,3RT$ от $-(\varphi - \varphi_0)$ должна выражаться одной и той же прямой для разных металлов с наклоном $\alpha F/RT$, обычно называемой исправленной тафелевской зависимостью (ИТЗ). Для расчета ИТЗ использовался вычисленный по теории диффузного двойного слоя потенциал $\psi_0 = \psi_{\Gamma}$, иными словами, предполагается, что небольшие отклонения в положении центров заряда реагирующей частицы от внешней плоскости Гельмгольца внутрь плотной части двойного слоя не влияют сильно на значение ψ_{Γ} -потенциала /10/. Необходимые для вычисления ψ_0 -потенциала заряды поверхности металлов находились численным интегрированием экспериментальных кривых дифференциальной емкости от потенциала в соответствующих растворах. Различия в значениях ψ_0 -потенциалов особенно велики в области $\varphi_{\varepsilon=0}$ и уменьшаются с

Рис. 3.

Зависимость ψ_0 от потенциала электрода в 10^{-2} N KF на электродах из: 1 - Sb, 2 - Bi, 3 - Sn, 4 - Pb, 5 - Ag (100).

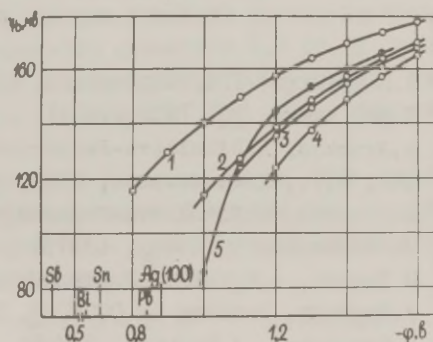
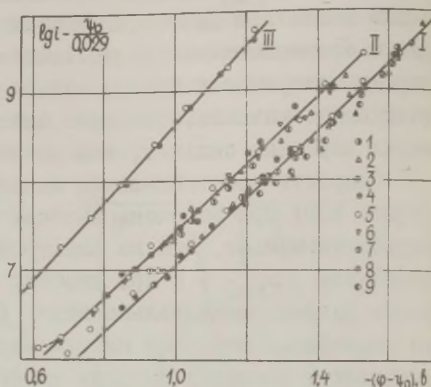


Рис. 4.

Исправленные тафельские зависимости восстановления $10^{-3} \text{ N } \text{S}_{208}^{2-}$ в присутствии $9 \cdot 10^{-3} \text{ N NaF}$ (I), $9 \cdot 10^{-3} \text{ N KF}$ (II); $9 \cdot 10^{-3} \text{ N CsCl}$ (III) на электродах из: Cd (I), Pb (2), Sn(3), Bi (4), Cu(Hg) (5), Sb (6), Ag(III) (7), Ag(100) (8), In (9).



ростом отрицательных значений потенциала, а в случае серебряного электрода зависимость ψ_0 отлична от аналогичной зависимости для других электродов (рис.3).

С использованием рассчитанных значений ψ_0 -потенциала были получены ИТЗ, которые совпадают в широкой области потенциалов (рис.4), причем скорость восстановления возрастает с ростом радиуса катиона фона. Совпадение ИТЗ для металлов, для которых работа выхода в вакуум изменяется в пределах 0,5 в, убедительно подтверждает, что работа выхода электрона не должна входить в уравнение электрохимической кинетики и изменение скорости восстановления анионов при изменении природы электрода определяется только различием в структуре двойного электрического слоя на разных металлах.

Л и т е р а т у р а

1. А.Н.Фрумкин, Г.М.Флорианович, ДАН СССР, 80, 907 (1951); Ж.физ.химии, 29, 1827 (1955).
2. A.Frumkin, N.Nikolaeva-Fedorovch, Progress in Polarography, N.Y., Interscience, 1962, p.223.
3. A.Frumkin, N.Nikolaeva-Fedorovich, N.Beresina, Kh.Keis, J.Electroanalyt.Chem., (1975).
4. М.Темкин, А.Фрумкин, Ж.физ.химии, 29, 1513 (1955).
5. А.Фрумкин, Вестник АН СССР, 9, 39 (1969).
6. Н.Федорович, А.Фрумкин, Х.Кейс, Coll.Czech.Chem.Comm., 36, 722 (1971).
7. А.Фрумкин, О.Петрий, ДАН СССР, 147, 418 (1962).

8. A.Frumkin, O.Petry, N.Nikolaeva-Fedorovich, *Electrochim. Acta*, 8, 177 (1963).
9. A.Frumkin, B.Damaskin, N.Grigoryev, I.Bagotskaya, *Electrochim. Acta*, 18, 772 (1973).
10. Л.И.Кришталек, *Электрохимия*, 6, 1165 (1970).

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОАКТИВНЫХ ПАВ НА КИНЕТИКУ РАЗРЯДА ИОНОВ СУРЬМЫ (III) НА СУРЬМЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А.П.Нилов, М.К.Наурызбаев, М.М.Ибраев

Казахский государственный университет
им. С.М.Кирова

Изучена кинетика разряда ионов сурьмы (III) на сурьмяном дисковом и амальгамном электродах в области концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л на фоне 1 М соляной кислоты в присутствии поверхностно-активного алифатического амина АНП-2.

Исследование проводили методом переменноточковой полярографии на полярографе ППТ-I с частотой синусоидального напряжения 85 гц и амплитудой 2 мв в трехэлектродной термостатируемой ячейке при $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$. Электродом сравнения служил термостатируемый каломельный элемент (+0,245 в по н.в.э.), мостик которого для уменьшения диффузионных потенциалов заполняли исследуемым электролитом. Дисковый электрод представлял собой стеклянный капилляр диаметром 0,2 см, в который заливали расплавленную сурьму марки СУ-000. Перед каждым измерением поверхность электрода ($0,032 \text{ см}^2$) обновляли полированием.

Ртутный капаящий электрод в условиях опыта был амальгамным. Скорость отвода восстановленной сурьмы с поверхности электрода вглубь капли была приблизительно рассчитана из уравнения нестационарной диффузии

$$m_D = 0,51\pi \cdot m^{1/2} \cdot t^{2/3} \cdot I^{1/6} \cdot D^{1/2} \cdot c \approx 6 \cdot 10^{-12} \text{ [моль/сек]},$$

где $m = 1,48 \cdot 10^{-3}$ г/сек – скорость вытекания ртути из ка-

пилира; $t=4,2$ сек - время жизни ртутной капли; $D=1,4 \cdot 10^{-5}$ см²/сек - коэффициент диффузии сурьмы в ртути /1/; $c=2,23 \cdot 10^{-7}$ моль/см³ - предельно допустимая концентрация сурьмы в амальгаме /1/. Сопоставление ее величины со скоростью восстановления сурьмы на поверхности капли, найденной из величины предельного диффузионного тока $i_R = i^{пр}/nF$, показало, что при концентрации раствора выше $8 \cdot 10^{-4}$ г-экв/л на поверхности электрода выделяется элементарная сурьма. Поверхность капли в этом случае представляет насыщенную амальгаму. Как известно /1/, равновесный потенциал гетерогенной амальгамы определяет природа металла, находящегося в твердой фазе.

Было установлено, что в интервале 0,5–1,5 М НСІ стационарный потенциал сурьмяного электрода не изменяется с активностью соляной кислоты, и высказано предположение, что потенциалопределяющими могут быть ионы $[SbO \cdot HCl]^+$, H^+ и Cl^- в соответствии с электрохимической реакцией



$\varphi = \varphi^\circ + 0,01971 \lg [SbO \cdot HCl] + 0,01971 \lg H^+ - 0,01971 \lg Cl^-$,
где $\varphi^\circ = +0,179$ в (по н.в.э.).

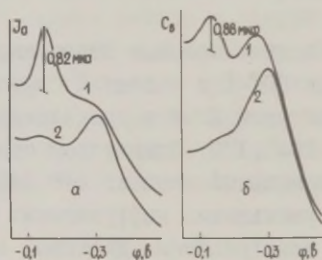


Рис.1. Зависимость активной составляющей переменного тока (а) и псевдоемкости (б) электрохимической реакции восстановления сурьмы (III) ($5 \cdot 10^{-5}$ г-экв/л) на твердом сурьмяном электроде от концентрации АНП-2: 1 - 0; 2 - $0,6 \cdot 10^{-2}$ % вес.

На переменноточковых полярограммах на дисковом электроде сурьма образует два пика при потенциалах $-0,15$ в и $-0,30$ в (рис.1а, б), а на амальгамном электроде один пик с потенциалом $-0,15$ в. Крутизна первого пика и совпадение его потенциала с потенциалом полуволны классической полярограммы указывают на обратимое восстановление. Число электронов, прихо-

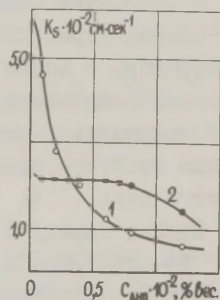
дящихся на элементарный акт, найденное по полувольтной ширине пика, равно трем. Величина константы скорости восстановления сурьмы (III) при потенциале первого пика на твердом электроде, рассчитанная для концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ г-экв/л, равна $6,0 \cdot 10^{-2}$ см/сек, а на амальгамном электроде для концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л $2,2 \cdot 10^{-2}$ см/сек, соответственно.

В области второго пика электрохимическая реакция сопровождается значительным изменением емкости двойного электрического слоя и реактивная составляющая переменного тока больше активной. Это можно объяснить разрядом ионов $[SbO \cdot HCl]^+$, адсорбированных на границе твердой фазы.

Введение в электролит добавок катионоактивного алифатического амина АНП-2 вызывает значительное уменьшение константы скорости первого пика на твердом электроде и менее заметное снижение ее на амальгамном электроде (рис. 2). Одновременно происходит увеличение pseudоемкости и активной составляющей переменного тока второго пика.

Рис. 2.

Зависимость константы скорости электродного процесса восстановления сурьмы (III) на твердом сурьмяном (1 - $5 \cdot 10^{-5}$ г-экв/л) и амальгамном (2 - $1 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л) электродах от концентрации АНП-2.



Реагент АНП-2 в кислых растворах существует в виде катионов $R-NH_3^+$, образующихся при протонизации алифатических аминов общей формулы $CH_3-(CH_2)_m-CH(NH_2)-(CH_2)_n-CH_3$, где $m+n \approx 12$. Начало ингибирующего действия АНП-2 совпадает с критической концентрацией мицеллообразования $1,3 \cdot 10^{-3} \% \text{ вес}$. Торможение электродного процесса в присутствии АНП-2 может быть объяснено образованием на поверхности электрода адсорбционной пленки, замедляющей процесс разряда ионов.

Л и т е р а т у р а

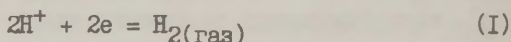
И. М.Т.Козловский, А.И.Зебрева, В.П.Гладышев, Амальгамы и их применение, Алма-Ата, Изд-во "Наука", 1971.

О КИНЕТИКЕ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ НА ПЛАТИНО-ВОДОРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

И.М.Новосельский, Н.Н.Гудина

Институт органической и физической химии
им. А.Е.Арбузова

Исследование суммарной реакции

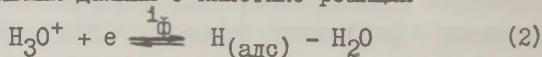


относится к одному из наиболее сложных случаев электрохимической кинетики вообще. Стадийное протекание реакций на хорошо адсорбирующих водород электродах затрудняет выявление механизма и кинетики процесса (I) на отдельных стадиях превращения молекулярного водорода в ионы.

В последние годы благодаря работам Фрумкина и сотр. /1, 2/ создана термодинамическая теория адсорбирующих водород электродов, а также разработана теория электродного импеданса /3/, основанная на термодинамической теории. В результате появилась возможность количественно оценивать равновесные свойства адсорбированных атомов и двойного электрического слоя.

Однако наряду с имеющимися успехами в понимании поведения Pt-электрода в области анодной поляризации все еще продолжает оставаться невыясненным ряд важных вопросов, относящихся к механизму и кинетике процесса окисления молекулярного водорода и обратному процессу в области анодной поляризации Pt-электрода в растворах кислот и оснований.

Можно констатировать, что до настоящего времени обсуждение экспериментальных данных о кинетике реакции



основывалось на представлениях, развитых Темкиным /4/, где им была изложена гипотеза о линейном изменении теплоты (свободной энергии) адсорбции от степени покрытия θ_{H} в области средних заполнений и была рассмотрена теория скоростей электрохимических реакций, основанная на принципе активированной адсорбции. Согласно /4/, реакция разряда H_3O^+ и адсорбция атома водорода на электроде протекает в один акт, в

котором перенос электрона, начало образования новой связи (Me-H) и разрыв старой связи между водородом и разряжающейся частицей (H_3O^+) происходит в одной точке координаты реакции.

Для того, чтобы эксперимент соответствовал теории /4/, требуется выполнение следующих условий: 1) существование линейной зависимости Θ_{H} от потенциала φ (или перенапряжения $\eta = \varphi - \varphi_0$); 2) соблюдение линейной зависимости энергий активации скоростей анодной (E_{a}) и катодной ($E_{\text{к}}$) стадий от Θ_{H} ; 3) коэффициент переноса заряда в катодной стадии (α) должен быть равен трансмиссионному коэффициенту свободной энергии адсорбции для стадии адсорбции. Этот пункт можно распространить на любую другую нелинейную форму зависимости $E_{\text{к}}$ от Θ_{H} ; 4) как следствие 2) и 3), токи обмена реакции разряда или пропорциональные им величины

$$r_{\Phi} \equiv (\partial \eta / \partial i_{\Phi})_{\Theta_{\text{H}}} = RT / (F i_{\text{оф}}) \quad (3)$$

не должны зависеть от Θ_{H} и η .

Экспериментальные зависимости $\Theta_{\text{H}} - \eta$, $E_{\text{a}} - \Theta_{\text{H}}$ и $E_{\text{к}} - \Theta_{\text{H}}$ для реакции (2) приблизительно удовлетворяют условиям 1)-4), но имеются и заметные расхождения. Так, зависимость адсорбционной емкости

$$C_{\text{H}} \equiv -q_{\text{H}}^1 \cdot (\partial \Theta_{\text{H}} / \partial \eta)_{i_{\Phi}} \quad (4)$$

от η показывает два максимума C_{H} вместо одного, требуемого при выполнении логарифмической изотермы /4/. Условие 3) почти не изучено, им пренебрегалось в /7/, где для Pt в H_2SO_4 (pH=0,3; 1,85; 2,94) гальваностатическим методом было установлено соблюдение 2): $E_{\text{к}} = E_{\text{к}}^0 + a\Theta_{\text{H}}$; $E_{\text{a}} = E_{\text{a}}^0 - b\Theta_{\text{H}}$ и сделано заключение, что эксперимент описывался теорией Темкина /4/. Однако, согласно 3), должно соблюдаться равенство $\alpha = a / (a + b)$, которое не выполнялось. Расхождения столь велики (до 3 раз), что их нельзя отнести к погрешности эксперимента. Условие 4) не выполнялось в работах /8-10, 14/ и выполнялось в /5, 11-13/. Причиной расхождения результатов по 4), по-видимому, является различие в точности выделения r_{Φ} из электродного импеданса. Основанием к этому служит факт, что исследования одного и того же автора / 11, 12, 14/ привели к разным результатам, причем в более поздней работе /14/ ошибки (10%) в определении r_{Φ} были меньшими и r_{Φ}

изменялось от Θ_H . Применение ЭВМ в анализе частотного спектра импеданса /9/ подтверждает общую форму зависимости r_{Φ} от η , найденную в /8, 14/. В области средних значений Θ_H r_{Φ} изменялось почти на порядок.

Исходя из зависимости r_{Φ} от Θ_H , в /14/ было показано, что в области каждого из двух максимумов $C_{H,\eta}$ -кривой скорость катодной и анодной стадий реакции (2) описывается суммой скоростей, каждая из которых отвечает адсорбционным условиям изотермы Лэнгмюра (ИЛ). Этот результат позволяет с единой точки зрения объяснить зависимость r_{Φ} ($i_{o\Phi}$) и C_H от Θ_H . До этого двумя изотермами интерпретировали только зависимость C_H от η /6/. Однако, описание кинетики реакции (2) и изотермы адсорбции атомов водорода на Pt с помощью простой ИЛ на двух типах центров представляется несколько формальным, т.к. при этом остается неясной природа центров, игнорируется неоднородность поверхности и взаимодействие между адсорбированными атомами, которое должно проявляться при реализуемых на Pt-электроде больших значениях Θ_H . Не вдаваясь в подробности, отметим, что известны изотермы /15, 16/, которые учитывают отталкивательное взаимодействие и приводят к существованию двух максимумов производной от Θ_H по давлению газа (потенциалу) в интервале средних значений Θ_H . Примечательно, что форма зависимости производной от потенциала такова, что область каждого максимума можно принять за "лэнгмюровскую". Изменение теплоты адсорбции атомарного водорода от Θ_H , рассчитанное для никеля по теории, изложенной в /16/, сходно по форме с изменением теплоты адсорбции водорода на Pt-электроде /6/. Учет отталкивательного взаимодействия по /15, 16/ делает сомнительной возможность объяснения адсорбции H-атомов на Pt двумя параллельными одноактными реакциями (2) при условии простой ИЛ.

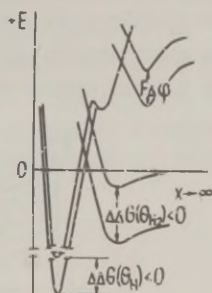
Таким образом, литературные данные показывают, что в целом ряде случаев кинетика реакции (2) на Pt-электроде не описывается теорией активированной адсорбции, рассмотренной Темкиным /4/, изотерма адсорбции атомов водорода на Pt оказывается более сложной по сравнению с логарифмической изотермой или совокупностью двух ИЛ.

Расхождения теории активированной адсорбции /4/ и экспериментальных данных о скоростях реакции (2) побудили нас к поиску отличных от /4/ представлений о кинетике реакции

(2). Представим, что анодная и катодная стадии реакции (2) протекают в два акта, т.е. через два активированных комплекса. При одном значении координаты реакции происходит перенос электрона и в результате образуется нейтральная частица, на потенциальную энергию которой не оказывает заметного влияния изменение потенциала в двойном электрическом слое. Можно представить, что этой частицей оказывается радикал \dot{H} . Второй активированный комплекс характеризуется началом образования связи $Me-H$, если радикал стабилизирован какой-либо частицей в двойном слое, то разрывается связь со стабилизирующей частицей. Кривая зависимости потенциальной энергии системы $Me-H_3O^+$ от координаты реакции представляется с тремя минимумами, глобальный минимум относится к состоянию $Me-H$, а наивысший уровень минимума - к разряжающейся частице H_3O^+ (рис. I).

Рис. I.

Схематическое изображение кривых потенциальных энергий адсорбированных атомов и молекул водорода, разряжающегося гидроксония, поясняющее представление о двухактном протекании реакции разряда-ионизации через нейтральный радикал и об активированном протекании реакции рекомбинации-диссоциации.



Если допустить, что изменение φ на величину $\Delta\varphi$ приведет, как и в [4], к параллельным сдвигам кривых энергий для $Me-H$ и H_3O^+ , то изменение энергии активации адсорбции не будет зависеть от изменения Θ_H , а изменение энергии активации десорбции будет складываться из изменения свободной энергии адсорбции $\Delta\Delta G(\Theta_H)$ и работы по переносу заряда электрона $e\Delta\varphi$. Для подвижного или неподвижного адсорбционного слоя скорость адсорбции пропорциональна $I-\Theta_H$, а скорость десорбции - Θ_H/I . В результате приходим к уравнениям скоростей разряда и ионизации для двухактного протекания реакции (2) с неактивированной стадией адсорбции

$$i_{\varphi}^{-} = k^{-} a_{H_3O^+} (I - \Theta_H) \exp \left[-\alpha \frac{F}{RT} (\varphi - \varphi_1) \right] \quad , \quad (5)$$

$$i_{\varphi}^{+} = k^{+} \Theta_H \exp \left[(1 - \alpha) \frac{F}{RT} (\varphi - \varphi_1) + \frac{I}{RT} \Delta G(\Theta_H) \right] \quad , \quad (6)$$

где ψ_1 - потенциал в плоскости расположения разряжающейся частицы.

Уравнения (5) и (6) являются частными случаями более общих уравнений

$$i_{\Phi}^{+} = i_{O\Phi}^0 \frac{\Theta_H}{\Theta_H^0} \exp \left[(1 - \alpha) \frac{F}{RT} \eta + (1 - \beta) \frac{I}{RT} \Delta \Delta G(\Theta_H) \right], \quad (7)$$

$$i_{\Phi}^{-} = i_{O\Phi}^0 \frac{1 - \Theta_H}{1 - \Theta_H^0} \exp \left[-\alpha \frac{F}{RT} \eta - \beta \frac{I}{RT} \Delta \Delta G(\Theta_H) \right]. \quad (8)$$

Для квазиравновесных условий протекания реакции (2) функция

$$\Delta \Delta G(\Theta_H) = \Delta G(\Theta_H) - \Delta G(\Theta_H^0) = -\frac{F}{RT} \eta + \ln \frac{\Theta_H^0(1 - \Theta_H)}{\Theta_H(1 - \Theta_H^0)}. \quad (9)$$

В этих уравнениях $\Delta G(\Theta_H)$ - зависящая от заполнения часть стандартной свободной энергии адсорбции, β - трансмиссионный коэффициент свободной энергии адсорбции, который в случае двухактного протекания реакции (2) должен быть равен 0, а в случае одноактного протекания реакции равен α .

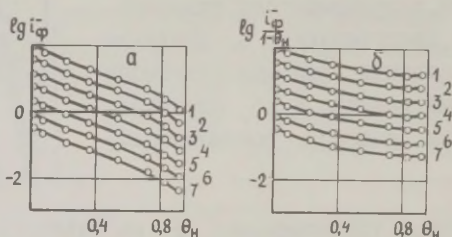


Рис. 2. К интерпретации экспериментальных данных /7/, полученных на Pt в H_2SO_4 ($pH=1,85$), с точки зрения представления о двухактном протекании реакции разряда-ионизации.

а) зависимость катодных токов от Θ_H при $\eta = \text{const}$;

б) изменение удельных токов катодной реакции от Θ_H .

Кривые: 1 - 0; 2 - 0,05; 3 - 0,1; 4 - 0,15; 5 - 0,2; 6 - 0,25; 7 - 0,3 в.

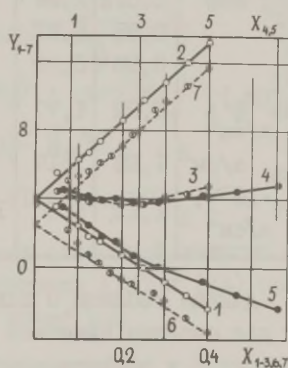
На рис. 2а показано изменение катодного тока реакции (2) от Θ_H при различных постоянных значениях η по данным работы /7/. На рис. 2б показано изменение того же тока, но с поправкой на величину эффективной поверхности и, как видно, энергия активации E_K практически не зависит от заполне-

ния, что подтверждает реализацию представления о двухактном протекании реакции (2) через промежуточный радикал.

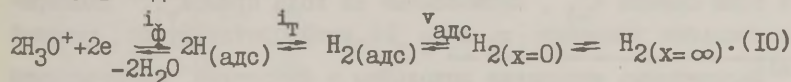
С нашей интерпретацией кинетики реакции (2) согласуются экспериментальные зависимости r_{Φ} и C_H от η , полученные в /9/. Интегрирование C_H, η -кривой для Pt в 1 N H_2SO_4 позволило нам определить значения Θ_H (за ϕ_0 взято значение ϕ водородного электрода сравнения в исследуемом растворе), а также текущие значения $\Delta\Delta G(\Theta_H)$ по /9/. Далее имеется возможность сопоставить экспериментальные значения r_{Φ} при разных η с частной производной (3), определяемой из уравнений (7) и (8). Из (8) видно, что зависимость $\ln(I - \Theta_H^0/r_{\Phi} \cdot (I - \Theta_H))$, которая на рис.3 обозначена через Y_6 , от η в случае неактивированной адсорбции ($\beta = 0$) должна выражаться прямой линией. Этому случаю (кривая 6) и соответствует поведение Pt-электрода. Для скорости анодной реакции должна в данном случае соблюдаться линейная зависимость Y_7 от η , которая также реализуется (кривая 7). Из наклона прямой 6 следует, что $\alpha = 0,4$, а из хода прямой 7 получается, что $I - \alpha = 0,6$. Отклонение некоторых точек от прямых объясняется возрастанием погрешностей /9/ при определении r_{Φ} и C_H .

Рис.3.

Анализ вида уравнений скоростей реакции разряда-ионизации (2) на Pt-электроде. Кривые 6 и 7 - обработка экспериментальных данных /9/. Для кривых 1, 2, 3, 6, 7: $X_{1-3, 6, 7} = \eta$. Для кривых 4 и 5: $X_{4, 5} = (F/RT) \cdot \eta + \Delta\Delta G(\Theta_H)/RT$; $Y_1 = Y_5 = Y_6 = \ln[(I - \Theta_H^0)/(I - \Theta_H) r_{\Phi}]$; $Y_2 = Y_7 = -\Delta\Delta G(\Theta_H)/RT + \ln(\Theta_H^0/r_{\Phi} \Theta_H)$; $Y_3 = \ln(I/r_{\Phi} \Theta_H)$; $Y_4 = \ln(\Theta_H^0/r_{\Phi} \Theta_H)$.



Суммарная реакция (I) в действительности состоит из цепи последовательных превращений, например, ее можно представить в виде



Изображенный путь не противоречит общим представлениям о

механизме (I) и отвечает взглядам ряда исследователей, среди которых возрос интерес к выяснению роли молекулярного водород в кинетике (I) /12, 18, 19/.

Не детализируя картину адсорбционных мест, занимаемых $H_2(адс)$, в /20/ рассмотрена теория фарадеевского импеданса стадийного процесса (10), в котором полагалось, что адсорбция атомов и молекул происходит на разных центрах. С помощью ЭВМ было найдено, что частотный спектр импеданса Pt-электрода в 1 N H_2SO_4 (методика измерений аналогична /21/) с точностью 2-5% описывается теорией /20/*). В таблице приведены параметры эквивалентной схемы замещения /20/ и рассчитанные по ним степени заполнения и токи обмена электрохимической и химической реакций. Электрод: $d = 0,1$ мм, $l = 5,5$ мм.

Таблица

η , в	0,000	0,050	0,100	0,150	0,200	0,250	0,300	0,400
r_{Φ} , ом	1,49	0,84	1,44	2,27	3,98	6,45	12,54	56,1
C_H , мкф	3,98	9,91	13,66	13,16	10,36	18,13	5,76	1,0
R_{H_2} , ом	8,75	169	37,69	32,08	60,84	63,1	164,6	15510
C_{H_2} , мкф	0,012	2,86	5,66	5,86	3,22	5,8	1,6	0,10
θ_H	0,91	0,82	0,69	0,50	0,38	0,22	0,074	0,0087
θ_{H_2}	0,98	0,92	0,77	0,53	0,37	0,20	0,048	0,0008
$i_{оф}(r_{\Phi})$, а/см ²	1,02	1,77	1,03	0,66	0,37	0,23	0,12	0,024
$i_{оф}$, а/см ²	1,28	1,17	0,91	0,65	0,37	0,21	0,11	0,025
$i_{от} \cdot 10^{-3}$, а/см ²	1,12	5,0	16,9	21,7	24,8	12,7	1,3	0,023

Данные таблицы о зависимости r_{Φ} и C_H от η достаточны для анализа кинетики реакции (2). На рис.3 кривые 1 и 2 относятся к обсуждаемому эксперименту и, как видно, подтверждают механизм двухактного протекания стадии разряда. Как и в предыдущем примере $\alpha = 0,40$. В таблице приведены значения токов обмена $i_{оф}(r_{\Phi})$ реакции (2), рассчитанные по (3), и токи обмена $i_{оф}$, вычисленные из хода прямой 1. Экспериментальные значения r_{Φ} и C_H не интерпретируются теорией

*/Импедансные измерения выполнены в Институте электрохимии АН СССР под руководством В.И.Дукьянчевей Н.Н.Гудиной.

активированной адсорбции /4/, т.е. кривые 4 и 5, построенные в предположении $\alpha = \beta$ и учета эффективной площади поверхности, не имеют требуемых теорией тафелевских наклонов (ТН). Кривая 3 построена в предположении простой III и также не имеет ТН.

Анализ зависимостей /20/

$$R_{H_2} = \frac{I}{2F} \left(\frac{\partial \eta}{\partial \Theta_H} \right)_{1\Phi} \left(\frac{\partial \Theta_H}{\partial v_T} \right) \Theta_{H_2}, \quad (II)$$

$$C_{H_2} = - \Theta_{H_2}^1 \left(\frac{\partial \Theta_H}{\partial \eta} \right)_{1\Phi} \left(\frac{\partial \Theta_{H_2}}{\partial \Theta_H} \right) v_T \quad (I2)$$

от η показывает, что реакция рекомбинации протекает практически в равновесных условиях. С помощью экспериментальных значений R_{H_2} и C_H имеется возможность разобраться в вопросе о кинетике химической реакции. Для этого нужно представить уравнения скоростей рекомбинации и диссоциативной адсорбции в общем виде. Кривые потенциальных энергий адсорбированных атомов и молекул, показанные на рис. I, изображают возникающие соотношения между изменениями свободных энергий адсорбции атомов и молекул и энергиями активации стадий рекомбинации и диссоциации. Скорости этих стадий выражаются с помощью уравнений

$$v_T^- = K_T^-(\Theta_H)^2 (1 - \Theta_{H_2}) \exp[-\bar{E}_T/RT], \quad (I3)$$

$$\bar{E}_T = \bar{E}_T^0 - 2(1-\gamma) \Delta G(\Theta_H) + \gamma \Delta G(\Theta_{H_2}),$$

$$v_T^+ = K_T^+ \Theta_{H_2} (1 - \Theta_H)^2 \exp[-\bar{E}_T/RT], \quad (I4)$$

$$\bar{E}_T = \bar{E}_T^0 + 2\gamma \Delta G(\Theta_H) - (1-\gamma) \Delta G(\Theta_{H_2}),$$

где γ — трансмиссионный коэффициент свободной энергии адсорбции для стадии диссоциации. Уравнения (I3) и (I4) после преобразования относительно $\eta = 0$ имеют вид

$$v_T^- = v_{OT}^0 \left[\frac{\Theta_H}{\Theta_H^0} \right]^2 \frac{1 - \Theta_{H_2}}{1 - \Theta_{H_2}^0} \exp \left\{ \frac{I}{RT} [2(1-\gamma) \Delta \Delta G(\Theta_H) - \gamma \Delta \Delta G(\Theta_{H_2})] \right\}, \quad (I5)$$

$$v_T^+ = v_{OT}^0 \left[\frac{1 - \Theta_H}{1 - \Theta_H^0} \right]^2 \frac{\Theta_{H_2}}{\Theta_{H_2}^0} \exp \left\{ \frac{I}{RT} [-2\gamma \Delta \Delta G(\Theta_H) + (1-\gamma) \Delta \Delta G(\Theta_{H_2})] \right\}. \quad (I6)$$

Экспериментальные значения $\Delta\Delta G(\Theta_{H_2})$ находятся из условия равенства (I5) и (I6), а также значений Θ_{H_2} и Θ_H , определяемых интегрированием C_{H_2}, η - и C_H, η - кривых. Далее уравнение

$$I/R_{H_2}C_H = -2F/q_H^1 (\partial v_T / \partial \Theta_H)_{\Theta_{H_2}} \quad (I7)$$

использовалось при сравнении эксперимента с теоретическими представлениями (I5) и (I6). Записав суммарный ток в виде $v_T = v_T^+ - v_T^-$, взяв производную $(\partial v_T / \partial \Theta_H)$ в соответствии с (I5) и (I6) и воспользовавшись равенством $v_T^+ = v_T^-$, приходим к пригодному для сравнения теории и эксперимента виду уравнения

$$\ln \left[\frac{1}{R_{H_2}C_H} \cdot f(\Theta_H, \Theta_{H_2}) \right] = \ln v_{OT}^0 - \gamma \left\{ \frac{I}{RT} [2\Delta\Delta G(\Theta_H) + \Delta\Delta G(\Theta_{H_2})] \right\}, \quad (I8)$$

где

$$f(\Theta_H, \Theta_{H_2}) = \frac{q_H^1}{4F} \cdot \frac{(\Theta_H^0)^2 (I - \Theta_{H_2}^0)(I - \Theta_H)}{\Theta_H(I - \Theta_{H_2})} \cdot \frac{I}{I + \Theta_H(I - \Theta_H) \frac{I}{RT} \frac{d\Delta\Delta G(\Theta_H)}{d\Theta_H}} \cdot \exp \left[-\frac{2}{RT} \Delta\Delta G(\Theta_H) \right],$$

Производная в знаменателе находится из адсорбционной емкости

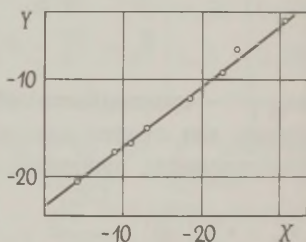
$$C_H = \frac{F}{RT} \cdot q_H^1 / \left[\frac{I}{\Theta_H(I - \Theta_H)} + \frac{I}{RT} \frac{d\Delta\Delta G(\Theta_H)}{d\Theta_H} \right].$$

Рис.4.

К доказательству описания кинетики реакции рекомбинации-диссоциации на Pt-электроду уравнениями (I5) и (I6).

$$X = \frac{I}{RT} [2\Delta\Delta G(\Theta_H) + \Delta\Delta G(\Theta_{H_2})];$$

$$Y = \ln \left(\frac{I}{R_{H_2}C_H} \cdot \frac{q_H^1}{4F} \cdot \frac{(\Theta_H^0)^2 (I - \Theta_{H_2}^0)(I - \Theta_H)}{\Theta_H(I - \Theta_{H_2})} \cdot \frac{I}{I + \Theta_H(I - \Theta_H) \frac{I}{RT} \frac{d\Delta\Delta G(\Theta_H)}{d\Theta_H}} \cdot \exp \left[-\frac{2}{RT} \Delta\Delta G(\Theta_H) \right] \right).$$



Результат сопоставления эксперимента с теорией показан на рис.4. Экспериментальные точки ложатся на требуемую теорией активированной диссоциативной адсорбции прямую линию, из наклона которой вытекает, что $\gamma = 0,61$. Токи обмена реакции $v_{от}$, вычисленные из хода прямой, представлены в таблице.

Таким образом, в результате анализа литературных и собственных данных о кинетике электрохимической реакции (2) мы пришли к выводу о том, что реакция протекает через промежуточный радикал. Анализ частотного спектра импеданса Pt-электрода и зависимости его составляющих от потенциала позволил получить информацию о кинетике последующей химической реакции, которая также как и электрохимическая реакция в стационарных условиях поляризации протекает практически в равновесных условиях. Определены кинетические параметры, входящие в уравнения скоростей обеих реакций.

Л и т е р а т у р а

- I. A.Frumkin, O.Petry, B.Damaskin, J.Electroanal. Chem., 27, 81 (1970).
2. А.Н.Фрумкин, О.А.Петрий, Б.Б.Дамаскин, Электрохимия, 6, 614 (1970).
3. Б.М.Графов, Е.А.Укше, Электрохимические цепи переменного тока, М., Изд-во "Наука", 1973.
4. М.И.Темкин, Ж.физ.химии, 15, 296 (1941).
5. P.Dolin, B.Ershler, Acta physicochim. U.R.S.S., 13, 747 (1940).
6. A.N.Frumkin, Adv. Electrochemistry and Electrochem. Engng., 3, 287 (1963).
7. К.Феттер, Электрохимическая кинетика, М., Изд-во "Химия", 1967.
8. В.И.Лукьянычева, Е.М.Строчкова, В.С.Багоцкий, Л.Л.Кноц, Электрохимия, 7, 267 (1971).
9. В.А.Сафонов, В.Д.Дишель, О.А.Петрий, Электрохимия, 9, 264 (1973).
10. О.А.Петрий, А.Н.Фрумкин, В.А.Сафонов, И.Г.Щигорев, Электрохимия, 7, 1352 (1971).
11. M.Breiter, H.Kammermaier, C.A.Knorr, Z.Elektrochem., 60,

37 (1956).

- I2. M. Breiter, *Electrochim. Acta*, **7**, 25 (1962).
I3. J. Honz, L. Němec, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **34**, 2030 (1969).
I4. M. W. Breiter, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2249 (1964).
I5. Межфазная граница газ-твердое тело, М., Изд-во "Мир", 1970, с. 316.
I6. Поверхностные свойства твердых тел, М., Изд-во "Мир", 1972, с. II.
I7. Б. Трепнел, Хемосорбция, М., ИЛ, 1958.
I8. Н. В. Осетрова, В. С. Багоцкий, *Электрохимия*, **9**, 48 (1973).
I9. Ю. М. Максимов, О. А. Петрий, *Электрохимия*, **10**, 1548 (1974).
20. И. М. Новосельский, Н. Н. Гудина, *Электрохимия*, **10**, 1249 (1974).
21. В. И. Лукьяничева, Е. М. Строчкова, В. С. Багоцкий, *Электрохимия*, **6**, 701 (1970).

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА СВИНЦЕ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИМ И ИМПЕДАНСНЫМ МЕТОДАМИ

Н. Н. Ожиганова, И. А. Агуф, М. А. Дасоян

Всесоюзный научно-исследовательский аккумуляторный институт

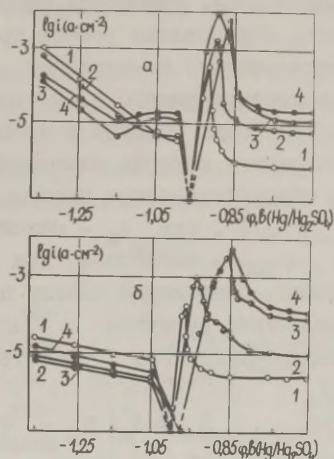
В работе изучалось влияние адсорбции ряда поверхностно-активных веществ, частично используемых в аккумуляторной промышленности, на электрохимическое поведение свинца (СО в H_2SO_4). Опыты проводились в ячейке прижимного типа при 25°C . Поляризационные кривые снимались с помощью потенциостата ЦДА-56II. В качестве добавок исследовались сульфанол, α -нафтол и α -нитрозо- β -нафтол, являющиеся ингибиторами саморазряда отрицательного электрода свинцового аккумулятора, а также ряд веществ, добавляемых в активную массу для увеличения разрядной емкости электрода: дубители № 4, БНФ, ГНС и лигносульфонат натрия. Поляризационные кривые снимались потенциостатически, а также при линейном изменении потенциала со скоростью $v = 7 \cdot 10^{-5} + 1,84 \cdot 10^{-2}$ в/сек, в интервале потенциалов, реализующихся на отрицательном элект-

роде свинцового аккумулятора ($-I,35 \pm -0,65$ в относительно Hg/Hg_2SO_4 -электрода).

Типичные поляризационные кривые представлены на рис. I.

Рис. I.

Потенциодинамические кривые, снятые при различных скоростях изменения потенциала: 1 - $7 \cdot 10^{-5}$; 2 - $1,1 \cdot 10^{-3}$; 3 - $9 \cdot 10^{-3}$; 4 - $1,84 \cdot 10^{-2}$ в/сек. а - $10 N H_2SO_4$ без добавок; б - $10 N H_2SO_4$, насыщенный α -нафтолом.



Полученные данные свидетельствуют о том, что α -нафтол, сульфанол и α -нитрозо- β -нафтол уменьшают скорость выделения водорода на порядок и более, т.е. являются эффективными ингибиторами саморастворения свинцового электрода. Дубители также обладают ингибирующими свойствами.

Зависимость тока при начальном катодном потенциале от концентрации добавки может характеризовать изменение перенапряжения водорода или, в известном приближении, изменение степени заполнения поверхности с увеличением содержания изучаемого вещества в электролите. Такие зависимости были получены для α -нафтола и дубителя БНФ. Согласно полученным данным, при концентрации α -нафтола, равной $\sim 10\%$ от насыщения, в стационарных условиях достигается предельное заполнение поверхности электрода адсорбированными молекулами. В присутствии БНФ предельное заполнение не достигается даже в насыщенном растворе.

При наличии в растворе изученных веществ наблюдалось уменьшение наклонов восходящей и нисходящей ветвей анодного пика, уменьшение величины максимального анодного тока и смещение потенциала максимума в положительную сторону (рис. I). Эти изменения свидетельствуют о том, что изученные вещества вызывают торможение процессов ионизации свинца и образова-

ния сульфата. Сдвиг участка независимости тока от потенциала в сторону более положительных значений последнего означает, что адсорбция добавок затрудняет формирование пассивирующего слоя. Некоторое увеличение тока на участке пассивности обусловлено ростом проницаемости сульфатной пленки. Этот эффект, по-видимому, вызван химической неоднородностью пассивирующего слоя, возникающей в результате захвата органических молекул в процессе кристаллизации $PbSO_4$.

Разрядную емкость электрода с некоторым приближением можно охарактеризовать площадью анодного пика $\omega \cong (\varphi_{II} - \varphi_{I=0}) i_m / 2$, где i_m — максимальная плотность анодного тока; $\varphi_{I=0}$ — потенциал, при котором ток равен нулю; φ_{II} — потенциал, отвечающий началу пассивного участка.

Изменение величины ω под влиянием того или иного поверхностно-активного вещества характеризуется коэффициентом K_ω

$$K = i_m^* (\varphi'_{II} - \varphi'_{I=0}) / i_m (\varphi_{II} - \varphi_{I=0}) .$$

Знак "штрих" относится к величинам, полученным в присутствии добавок. Анализ полученных данных показывает, что $K_\omega > 1$, если исследуемое вещество является расширятелем. Чем выше значение K_ω , тем более существенно вещество увеличивает разрядную емкость электрода. При введении ингибиторов $K_\omega < 1$, причем значение K_ω тем меньше, чем больше ингибирующий эффект.

Снижение площади анодного пика в присутствии эффективных ингибиторов (α -нафтола, α -нитрозо- β -нафтола) обусловлено резким уменьшением тока в результате сильной адсорбции добавок. Компенсирующее влияние этих веществ на разрядную емкость электрода за счет торможения процессов ионизации свинца и кристаллизации сульфата относительно невелико.

При введении расширятелей превалирующее влияние на разрядную емкость электрода оказывает торможение процессов ионизации металла и формирования пассивирующего слоя сульфата, что обуславливает рост разрядной емкости.

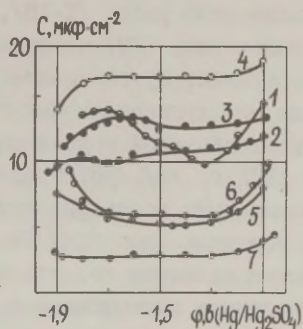
В опытах с α -нафтолом и БНФ было установлено, что величина i_m является линейной функцией от $v^{1/2}$, причем i_m , $v^{1/2}$ — прямые проходят через начало координат. С ростом концентрации добавок угол наклона этих прямых уменьшается. Наблюдаемая зависимость $i_m(v)$ свидетельствует о том, что про-

цесс анодного растворения свинца контролируется диффузионной стадией. Изменение коэффициента наклона $i_m, \sqrt{t}^{1/2}$ -кривой, очевидно, связано с ростом степени заполнения поверхности адсорбированным веществом при увеличении его концентрации в растворе.

Изучение адсорбции органических веществ на свинцовом электроде проводилось также методом измерения емкости двойного электрического слоя (C) в $0,05 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ по методике, предложенной в работах К.В.Рыбалка и Д.И.Лейкис. Все изученные вещества существенно изменяют ход C, φ -кривой (рис. 2).

Рис. 2.

Влияние поверхностно-активных веществ на емкость двойного электрического слоя свинца в $0,05 \text{ N H}_2\text{SO}_4$: 1 — без добавок; 2 — добавлен лигносульфонат натрия; 3 — добавлен БНС; 4 — добавлен БНФ; 5 — добавлен α -нафтол; 6 — добавлен α -нитрозо- β -нафтол; 7 — добавлен сульфано́л.



Ингибиторы снижают значения емкости, а также существенно уменьшают зависимость C от φ в широком интервале изменения потенциала. Указанные эффекты свидетельствуют о сильной специфической адсорбции молекул ингибиторов на электроде. Для расширителей характерно, что при высоких отрицательных поляризациях электрода наблюдается падение C , что может быть связано с упрочнением адсорбционных связей между органическими частицами и поверхностью свинца, а также с появлением продуктов восстановления, способных более прочно адсорбироваться на свинцовом электроде. Возможно также возникновение многослойной адсорбции.

Для всех изученных ингибиторов и расширителей характерно, что минимальные значения емкости и участки независимости емкости от потенциала лежат отрицательнее точки нулевого заряда свинца (φ_0). Сдвиг φ_0 , по-видимому, вызван адсорбцией полярных молекул, ориентирующихся отрицательным концом к поверхности металла.

АДСОРБЦИЯ ТИОМОЧЕВИНЫ И СТРОЕНИЕ ПЛОТНОГО СЛОЯ НА ВИСМУТЕ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

У.В.Пальм, Б.Б.Дамаскин, М.Г.Вяэртнуу, Э.К.Петъярв

Тартуский государственный университет
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

В электрохимической литературе существует значительное количество работ /1-15/, посвященных изучению адсорбции тиомочевина (ТМ) на различных электродах из различных растворителей. Путем количественной обработки данных емкостных или электрокапиллярных измерений по сильно упрощенной электростатической модели плотного слоя, предложенной Парсонсом в 1961 г. /3/, установлены для ряда электродов на границе с различными растворителями основные параметры плотного слоя в условиях адсорбции ТМ. Основным недостатком модели Парсонса является то, что в ней не учитываются эффекты, обусловленные вытеснением с поверхности металла дипольных молекул растворителя диполями ТМ, влияние адсорбированных диполей ТМ на диэлектрические свойства плотного слоя, а также взаимодействие адсорбированных диполей ТМ с молекулами растворителя в двойном слое. По всем этим причинам упрощенная модель плотного слоя может привести к искаженным результатам, в частности, при положительных зарядах и в неводных растворителях. Необходимость введения поправки на дипольный момент молекулы растворителя в значение дипольного момента изолированной молекулы ТМ при расчетах параметров плотного слоя была подчеркнута в работах /7,8,13/. Целью данной работы является развитие модельных представлений, учитывающих изменение диэлектрической постоянной, толщины плотного слоя и адсорбционное вытеснение молекул растворителя при адсорбции ТМ, а также проверка полученных соотношений на основе экспериментальных данных, полученных с помощью емкостных измерений при изучении адсорбции ТМ на границе висмута с различными растворителями.

Как было неоднократно показано, существенную информацию об электростатических свойствах плотной части двойного электрического слоя при адсорбции ТМ можно получить из анализа

скачков потенциала в плотном слое ψ_u . Величину ψ_u рассчитывают по формуле

$$\psi_u = \varphi - \varphi_{\varepsilon=0} - \psi_0, \quad (1)$$

где φ - потенциал электрода, $\varphi_{\varepsilon=0}$ - потенциал нулевого заряда в растворе фона и ψ_0 - потенциал внешней плоскости Гельмгольца. Сдвиг ψ_u в отрицательную сторону, обусловленный адсорбцией диполей ТМ, в общем случае можно выразить уравнением

$$\psi_u = \frac{\varepsilon}{K_{02}} + \frac{4\pi\mu_{\text{эф}} N_A}{D_{02}} \Gamma, \quad (2)$$

где K_{02} - интегральная емкость плотного слоя; $\mu_{\text{эф}}$ - эффективное значение дипольного момента адсорбированных молекул ТМ; N_A - число Авогадро; Γ - поверхностная концентрация ТМ (моль/см²); D_{02} - средняя диэлектрическая постоянная плотного слоя. Отметим, что в модели Парсонса [3] величина $\mu_{\text{эф}}$ предполагалась равной дипольному моменту изолированной молекулы ТМ - $\mu_{\text{ТМ}} = 4,89$ дебая. В действительности $\mu_{\text{эф}}$ является сложной функцией от заряда электрода ε , величины Γ и взаимодействия диполей ТМ с диполями растворителя. Учитывая, что при $\varepsilon = \text{const}$ величины $\mu_{\text{эф}}$ и D_{02} , а также толщина плотного слоя δ зависят от Γ , зададимся в первом приближении линейной зависимостью $1/K_{02}$ и $\mu_{\text{эф}}/D_{02}$ от Γ . При этом уравнение (2) можно переписать в виде

$$\psi_u = \frac{\varepsilon}{K_{02}^0} (1 + x_{02} \Gamma/\Gamma_M) + 4\pi N_A \frac{\mu_{\text{эф}}^0}{D_{02}^0} \Gamma (1 + x_\mu \Gamma/\Gamma_M), \quad (3)$$

где K_{02}^0 - интегральная емкость плотного слоя при заполнении $\Theta = \Gamma/\Gamma_M = 0$. (Γ_M - предельная адсорбция ТМ). Величины x_{02} и x_μ обозначают соотношения:

$$x_{02} = \frac{K_{02}^0}{K_{02}'} - 1 = \left(\frac{D_{02}^0}{\delta_0} \right) : \left(\frac{D_{02}'}{\delta'} \right) - 1, \quad (4)$$

и

$$x_\mu = \left(\frac{\mu_{\text{эф}}'}{D_{02}'} \right) : \left(\frac{\mu_{\text{эф}}^0}{D_{02}^0} \right) - 1, \quad (5)$$

где D_{02}^0 и D_{02}' - средние значения диэлектрической постоянной плотного слоя при $\Theta = 0$ и $\Theta = 1$; δ и δ' - толщина плотного слоя соответственно при $\Theta = 0$ и $\Theta = 1$. $\mu_{\text{эф}}^0$ и $\mu_{\text{эф}}'$ - эффективные значения дипольного момента адсорбированных

молекул ТМ при $\Theta = 0$ и $\Theta = 1$.

Для анализа влияния адсорбции ТМ на строение плотного слоя целесообразно ввести функцию

$$\xi = \frac{\psi_u - \epsilon / K_{O_2}^0}{\Gamma} \quad (6)$$

для которой с учетом уравнения (3) получаем следующее выражение

$$\xi = \frac{x_{O_2}}{\Gamma_M K_{O_2}^0} \epsilon + 4\pi N_A \frac{\mu_{\text{эф}}^0}{D_{O_2}^0} + 4\pi N_A \frac{\mu_{\text{эф}}^0}{D_{O_2}^0} \frac{x_\mu}{\Gamma_M} \Gamma \quad (7)$$

Из уравнения (7) видно, что в данном растворителе при $\epsilon = \text{const}$ величина ξ должна линейно зависеть от Γ с угловым коэффициентом

$$\text{tg } \alpha = 4\pi N_A \frac{\mu_{\text{эф}}^0}{D_{O_2}^0} \frac{x_\mu}{\Gamma_M} \quad (8)$$

и начальной ординатой

$$a = 4\pi N_A \frac{\mu_{\text{эф}}^0}{D_{O_2}^0} + \frac{x_{O_2}}{K_{O_2}^0 \Gamma_M} \epsilon \quad (9)$$

Зависимость ξ от Γ при различных ϵ может быть построена на основе экспериментальных данных. Если зависимость a от ϵ в соответствии с уравнением (9) является линейной, то можно найти коэффициент наклона зависимости a от ϵ

$$\text{tg } \beta = x_{O_2} / \Gamma_M K_{O_2}^0 \quad (10)$$

и постоянную при $\epsilon = 0$

$$b = 4\pi N_A \mu_{\text{эф}}^0 / D_{O_2}^0 \quad (11)$$

Подстановка соотношения (11) в (8) дает величину x_μ / Γ_M .

При известной величине Γ_M (определяется из геометрических данных ТМ или из эксперимента) можно, согласно формулам (8)–(11), определить значения $\mu_{\text{эф}}^0 / D_{O_2}^0$; x_{O_2} ; x_μ и $\mu_{\text{эф}}^0 / \delta_O$, так как $\mu_{\text{эф}}^0 / \delta_O = 4\pi K_{O_2}^0 \mu_{\text{эф}}^0 / D_{O_2}^0$. Далее, после несложного преобразования формул (4) и (5) получается отношение

$$\left(\frac{\mu_{\text{эф}}^0}{\delta_O} \right) : \left(\frac{\mu_{\text{эф}}'}{\delta'} \right) = \frac{1 + x_{O_2}}{1 + x_\mu} \quad (12)$$

После нахождения величин $\mu_{\text{эф}}^0 / \delta_O$, x_{O_2} и x_μ это уравнение дает возможность определить также отношение $(\mu_{\text{эф}}' / \delta')$. Для установления в отдельности изменения $\mu_{\text{эф}}$, δ или D

при адсорбции ТМ необходимо вводить дополнительные модельные предположения, например, независимость ориентации адсорбированных молекул ТМ от Θ ($\mu_{\text{эф}}^0 = \mu_{\text{эф}}'$) и т.д.

Экспериментальные данные для проведения расчетов по приведенным выше формулам были нами получены при изучении адсорбции ТМ на висмутовом электроде из 0,1М растворов LiClO_4 в среде диметилформамида (ДМФ) /14/, этанола /15/, метанола и диметилсульфоксида (ДМСО) и 0,3 Н КН в воде /13/. Адсорбция ТМ была исследована методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от φ при частоте 210 гц и температуре 25°C. Равновесность полученных значений C была установлена частотным анализом емкости; лишь для низких объемных концентраций ТМ ($c_{\text{ТМ}} \leq 0,01$ М) при зарядах электрода $\varepsilon \geq 3-5$ мккул/см² наблюдалась небольшая дисперсия емкости с частотой. В этом случае равновесные значения C были получены экстраполяцией экспериментальных величин к нулевой частоте. Все остальные методические аспекты проведения измерений, очистки реактивов и обработки экспериментальных данных подробно описаны ранее /12-15/.

Количественная обработка экспериментальных данных показала, что в спиртовой среде (метанол, этанол) при $\varepsilon = \text{const}$ зависимость скачка потенциала в плотном слое ψ_u от Γ может быть изображена прямыми линиями с зависящими от ε угловыми коэффициентами, но в апротонных растворителях ДМФ и ДМСО, а также в воде зависимость ψ_u от Γ при $\varepsilon = \text{const}$ является нелинейной в широком интервале изученных зарядов. В качестве примера на рис. I приведена зависимость ψ_u от Γ для метанола и ДМСО. Поскольку в общем случае величины K_{O_2} , D_{O_2} и $\mu_{\text{эф}}$ могут зависеть от Γ , то, согласно уравнениям (2) и (3), наиболее распространенным следовало бы ожидать нелинейный характер зависимости ψ_u от Γ . Однако в большинстве работ по адсорбции ТМ была обнаружена линейная зависимость ψ_u от Γ /3, 5-8, 11, 12, 15/; нелинейная зависимость ψ_u от Γ была обнаружена нами на висмуте кроме растворов ТМ в ДМФ и ДМСО также в водной /13/ среде, и в работе /4/ в формамиде при $\varepsilon \leq -5$ мккул/см².

Линейная зависимость ψ_u от Γ (рис. Ia) указывает на практическое постоянство отношения $(\mu_{\text{эф}}/D_{\text{O}_2})$ при изменении Γ и, согласно уравнению (5) для таких систем $x_{\mu} = 0$. Такой результат получается при адсорбции ТМ на висмуте из

метанола и этанола для всех изученных зарядов. В то же время

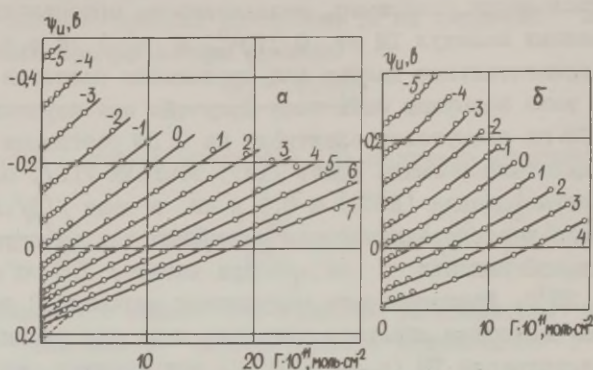
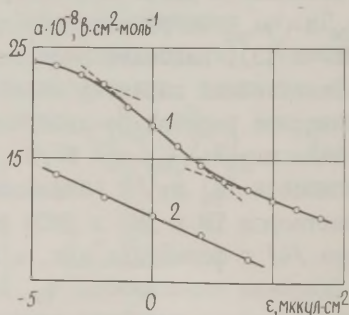


Рис.1. Зависимость ψ_u от Γ при различных зарядах электрода (цифры на прямых в мккул/см²) для адсорбции ТМ на висмуте в среде метанола (а) и ДМСО (б).

в среде ДМФ и ДМСО зависимость ξ от Γ в соответствии с уравнением (7) является линейной с зависящим от ϵ угловым коэффициентом (8), т.е. величина $\alpha_\mu > 0$. На рис.2 приведены значения α /формула (9)/ при различных ϵ для метанола и ДМСО. Из рис.2 видно, что в среде ДМСО соблюдается уравнение (9) и зависимость α от ϵ является линейной. Такой же результат получается и при адсорбции ТМ из ДМФ. В то же время в случае спиртовых и водных растворов зависимость α от ϵ может быть отображена ломаной линией, состоящей из трех линейных участков (рис.2). Это указывает на весьма резкие изменения структуры плотного слоя на границе В1 /спирт в области т.н.з. /15/.

Рис.2.

Зависимость параметра α от ϵ в метаноле (1) и ДМСО (2) при адсорбции ТМ на висмуте.



На основе данных рисунков 1 и 2 и таких же данных для этанола и ДМФ нами были определены величины b и $\text{tg } \beta$, приведенные в таблице. Табличные данные позволяют рассчитать с

помощью уравнений (8)–(II) перечисленные выше относительные величины и зависимость их от ϵ . Существенную информацию о строении плотной части двойного электрического слоя в различных растворителях можно получить из анализа зависимости отношений $(\mu_{\text{эф}}^0 / \delta_0)$ и $(\mu'_{\text{эф}} / \delta')$ от заряда. На рис.3 представлена зависимость соответствующих отношений от ϵ для всех изученных нами растворителей. Из рисунка видно, что за исключением адсорбции ТМ из 0,3 н раствора KF в воде, величина $\mu_{\text{эф}}^0 / \delta_0$ несколько увеличивается при переходе от отрицательно заряженной поверхности к положительной. В водных растворах отношение $(\mu_{\text{эф}}^0 / \delta_0)$ уменьшается почти в два раза при переходе к зарядам $\epsilon > -6$ мккул/см². Бросается в глаза, что если увеличение $\mu_{\text{эф}}^0 / \delta_0$ в среде ДМФ и ДМСО является относительно небольшим, то в спиртовых растворах ТМ эта величина возрастает в несколько раз.

Таблица

Растворитель	b , в·см ² ·моль ⁻¹	$-\text{tg } \beta$, в·см ⁴ ·моль ⁻¹ ·мккул ⁻¹
Метанол *)	$1,55 \cdot 10^9 (7+3); 1,77 \cdot 10^9 (3+-2); 1,95 \cdot 10^9 (3+ -5)$	$0,75 \cdot 10^8 (7+3; -3+ -5); 1,75 \cdot 10^8 (3+ -2)$
Этанол *)	$1,96 \cdot 10^9 (10+3); 2,4 \cdot 10^9 (+3 + -3)$	$1,0 \cdot 10^8 (10+3); 2,48 \cdot 10^8 (+3 + -3)$
ДМФ	$8,55 \cdot 10^8$	$0,44 \cdot 10^8$
ДМСО	$10,4 \cdot 10^8$	$0,88 \cdot 10^8$
H ₂ O *)	$5 \cdot 10^8 (4+0); 4,1 \cdot 10^8 (0 + -6); 11,7 \cdot 10^8 (-6+ -12)$	$0,03 \cdot 10^8 (4+0); 0,96 \cdot 10^8 (0+ -6); 0 (-6 + -12)$

Эффективный дипольный момент ТМ при $\theta \rightarrow 0$ $\mu_{\text{эф}}^0$ определяется векторной суммой нормальных к поверхности составляющих дипольных моментов ТМ ($\mu_{\text{ТМ}}$) и молекул растворителя, вытесненных адсорбированной молекулой ТМ с поверхности электрода. Кроме того, существенной может оказаться ориентационная поляризация соседних молекул растворителя ориентированными диполями ТМ, приводящая при любых ϵ к сниже-

*) В скобках указан интервал зарядов, в котором наблюдается линейная зависимость с приведенными параметрами.

нию $\mu_{эф}^0$, а также поляризация адсорбированных молекул ТМ электрическим полем двойного слоя. Последний эффект, зависящий, по-видимому, от природы металла, вызывает, согласно расчетам [8/], заметное увеличение $\mu_{ТМ}$, особенно при $\epsilon > 0$.

Если в первом приближении считать, что одна молекула ТМ вытесняет при адсорбции с поверхности электрода одну молекулу растворителя (за исключением воды), то при $\epsilon < 0$, где в поверхностном слое преобладают ориентированные положительным концом диполя к поверхности электрода молекулы растворителя, эффективный дипольный момент ТМ увеличивается по сравнению с дипольным моментом изолированной молекулы ТМ $\mu_{ТМ} = 4,89$ дебая. В условиях $\epsilon > 0$ ориентация диполей растворителя является противоположной, а соответствующий эффективный дипольный момент молекулы ТМ меньше, чем $\mu_{ТМ}$. Такие эффекты должны были бы особенно проявиться в среде ДМФ и ДМСО (обе молекулы имеют высокий дипольный момент). Однако, поскольку полученные нами адсорбционные данные относятся к области невысоких отрицательных и положительных ϵ , то существенное значение имеет изменение ориентации диполей растворителя в плотном слое из-за взаимодействия их с молекулами ТМ. Это взаимодействие является наиболее значительным при $\epsilon < 0$, поэтому общим результатом при переходе от $\epsilon < 0$ к $\epsilon > 0$ должно быть лишь небольшое уменьшение $\mu_{эф}^0$ для всех изученных нами растворителей.

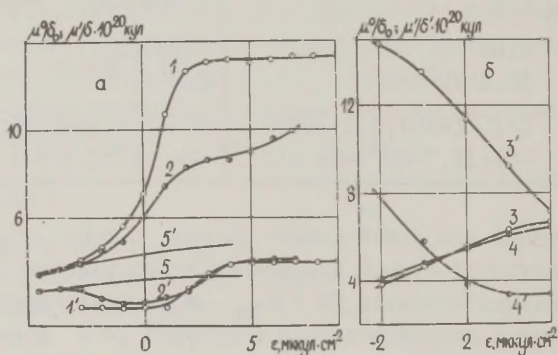


Рис.3. Зависимость отношений μ^0/δ_0 (1-5) и μ^2/δ^2 (1'-5') от ϵ в этаноле (1, 1'), метаноле (2, 2'), ДМФ (3, 3'), ДМСО (4, 4'), H_2O (5, 5') при адсорбции ТМ на висмуте.

Величина δ_0 определяется суммой эффективных размеров молекул в плотном слое и радиуса ионов электролита на внешней плоскости Гельмгольца (катионов Li^+ при $\epsilon < 0$, анионов ClO_4^- при $\epsilon > 0$). Следовательно, эта величина может сильно изменяться как с зарядом, так и с природой растворителя. На висмуте в среде ДМФ и ДМСО δ_0 не очень сильно уменьшается при переходе от $\epsilon < 0$ к $\epsilon > 0$ /14/, в спиртовой среде уменьшение δ_0 является значительным /12, 15/. В водной среде (растворы KF) значение δ_0 мало зависит от ϵ (размеры ионов K^+ и F^- в воде отличаются мало).

Результатом описанной выше качественной картины зависимости $\mu'_{\text{эф}}/\delta_0$ от ϵ является небольшое возрастание отношения $\mu'_{\text{эф}}/\delta_0$ в среде ДМФ и ДМСО, сильное увеличение его в спиртовой среде и некоторое уменьшение в водных растворах при переходе от $\epsilon < 0$ к $\epsilon > 0$. Более высокое значение $\mu'_{\text{эф}}/\delta_0$ при $\epsilon > 0$ в этаноле, чем метаноле отражает, по всей вероятности, различия в геометрических размерах этих спиртов.

Кривые на рис.3 показывают, что в среде ДМФ и ДМСО отношение $\mu'_{\text{эф}}/\delta'$ уменьшается, а в спиртах увеличивается при переходе от $\epsilon < 0$ к $\epsilon > 0$. В водных растворах величина $\mu'_{\text{эф}}/\delta'$ почти не изменяется при таком переходе. Так как толщина плотного слоя при $\Theta \rightarrow 1$ практически определена суммой размеров молекулы ТМ и сольватированных ионов Li^+ или ClO_4^- (K^+ или F^- в воде), то вид зависимости отношения $\mu'_{\text{эф}}/\delta'$ от ϵ определяется в основном изменением эффективного дипольного момента с зарядом и природой растворителя. Из-за высокого значения дипольного момента в среде ДМФ и ДМСО вклад диполя растворителя в эффективное значение дипольного момента ТМ может сильно изменяться с зарядом поверхности электрода и отношение $\mu'_{\text{эф}}/\delta'$ снижается в несколько раз. В спиртах и в воде дипольный вклад растворителя является небольшим и величина $\mu'_{\text{эф}}/\delta'$ зависит от ϵ мало.

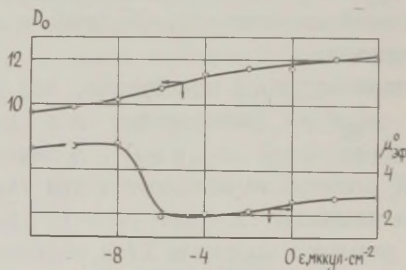
Аналогичные рассуждения позволяют объяснить также переход от $(\mu'_{\text{эф}}/\delta_0)$ к $(\mu'_{\text{эф}}/\delta')$ при $\epsilon = \text{const}$, т. е. фактически зависимость отношения $(\mu'_{\text{эф}}/\delta')_\epsilon$ от Θ при различных зарядах поверхности висмута в исследованных растворителях. Отметим, что в среде ДМСО и особенно ДМФ отношение $(\mu'_{\text{эф}}/\delta')_\epsilon$ очень сильно зависит от Θ в области $\epsilon < 0$,

а при $\epsilon > 0$ соответствующий эффект выражен слабее. В спиртах имеет место обратное соотношение. Эти результаты говорят о том, что в среде ДМФ играет большую роль взаимодействие адсорбированных молекул ТМ с диполями ДМФ в плотном слое (ориентационная поляризация) в области т.н.з. висмута, так как толщина плотного слоя δ изменяется относительно мало. В спиртах соответствующие эффекты обусловлены в основном значительным увеличением δ при переходе от $\Theta = 0$ к $\Theta = 1$ в области $\epsilon > 0$.

Из проведенного выше анализа полученных нами экспериментальных данных следует, что сделанное в ряде работ [3, 5, 6, 13] предположение $\mu_{\text{эф}}^0 = \mu_{\text{эф}}' = \mu_{\text{ТМ}}$ является чрезмерно грубым приближением, приводящим во многих случаях к сильно искаженным параметрам плотного слоя [8]. В общем такое допущение тем более оправдано, чем меньше дипольный момент растворителя, например, в воде и спиртах.

Рис. 4.

Зависимость значений D_0 и $\mu_{\text{эф}}^0$ (в дебаях) от ϵ при адсорбции ТМ на висмуте из водных растворов.



Для оценки значений D_0 и $\mu_{\text{эф}}^0$ из данных по адсорбции ТМ на висмуте в случае водных растворов в изученном нами интервале зарядов можно в первом приближении считать, что $\delta_0 \approx \text{const} \approx 4 \text{ \AA}$. Полученная на основе этого допущения зависимость D_0 и $\mu_{\text{эф}}^0$ от ϵ изображена на рис. 4. Из рисунка видно, что диэлектрическая постоянная D_0 несколько увеличивается при переходе от $-\epsilon$ к $+\epsilon$. Этот результат согласуется с выводами работы [13] и отражает возрастающую хемосорбцию диполей воды на висмуте. Судя по кривой зависимости $\mu_{\text{эф}}^0$ от ϵ , на висмуте число диполей воды, ориентированных в противоположных направлениях, становится равным при $\epsilon = -6 + -8$. На ртути соответствующее равенство имеет место при $\epsilon = -2 + -4 \text{ мккул/см}^2$.

Л и т е р а т у р а

- I. A.Frumkin, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, 7, 235 (1928).
2. F.W.Schapink, M.Oudeman, K.W.Leu, J.N.Helle, Trans. Faraday Soc., 56, 1415 (1960).
3. R.Parsons, Proc.Roy.Soc., A 261, 79 (1961).
4. E.Dutkiewicz, R.Parsons, J.Electroanalyt.Chem., 11, 196 (1966).
5. J.D.Garnish, R.Parsons, Trans.Faraday Soc., 63, 1754 (1967).
6. R.Parsons, P.C.Symons, Trans.Faraday Soc., 64, 1077 (1968).
7. И.М.Ганжина, Б.Б.Дамаскин, Электрохимия, 6, 1715 (1970).
8. W.R.Fawcett, M.D.MacKey, J.C.S.Faraday I, 70, 947 (1974).
9. А.М.Морозов, Н.Б.Григорьев, И.А.Багоцкая, Электрохимия, 3, 585 (1967).
10. Н.Б.Григорьев, Д.Н.Мачавариани, Электрохимия, 6, 89 (1970).
11. Л.Е.Рыбалка, Б.Б.Дамаскин, Электрохимия, 9, 1062 (1973).
12. Э.К.Петъярв, У.В.Пальм, Электрохимия, 9, 1343 (1973).
13. У.В.Пальм, Ю.И.Эрлих, Т.Э.Эрлих, Электрохимия, 10, 1180 (1974).
14. У.В.Пальм, Э.К.Петъярв, Электрохимия, 11, 139 (1975).
15. М.Г.Вяэртнуу, Э.К.Петъярв, У.В.Пальм, Электрохимия, (в печати).

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ТИТАН-РУТЕНИЕВЫХ СПЛАВОВ НА АДСОРБЦИЮ В АНОДНЫХ РЕАКЦИЯХ В РАСТВОРЕ KCl

В.П.Пахомов, А.С.Сулейманов

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л.Я.Карпова

Работа посвящена исследованию взаимного влияния компонентов окисной титан-рутениевой электродной системы на примере сплавов Ti-Ru с различным содержанием Ru в процессах электрохимического окисления (разряда Cl^- -иона и воды)

и, как следствия двух последних процессов, образования хлор-кислородных соединений. Сплавы системы Ti-Ru в качестве объекта исследования дают возможность связать поверхностные свойства с особенностями известных диаграмм состояния и микроструктуры /1/ и позволяют сопоставить свойства с известными сплавами систем Ti-Pt, Ti-Ir и др. /2-4/, т.е. отвечают требованиям, предъявляемым к модельным системам.

Изучались сплавы содержанием Ru 0,5, 5, 10, 15, 20 и 25 вес.% методами стационарных поляризационных кривых и поляризационных кривых с линейной разверткой потенциала с разными скоростями, фотоэлектрохимии, измерения импеданса и получения баланса продуктов реакций. Результаты сравнивались с данными, полученными на электродах из Ti и литого Ru.

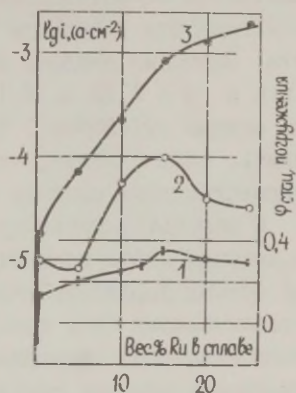
В качестве электролитов использовались 1 N раствор KCl, раствор смеси KCl и H_2SO_4 (1 N), 1 N раствор H_2SO_4 . Все потенциалы в статье приведены к н.в.э. Лучшим условиям воспроизводимости результатов измерений отвечала следующая предварительная подготовка электродов перед опытами: зачистка поверхности тонким кварцевым порошком, травление в концентрированном H_2SO_4 при температуре 70-80°C в течение 15 сек, тщательная промывка электродов бидистиллятом.

Значения стационарного потенциала погружения электродов из Ti и Ti-Ru-сплавов во всех исследуемых растворах оказываются в области потенциалов от -0,1 до 0,35 в (рис. I, кривая I), что отвечает состоянию воздушноокисленного Ti /5, 6/. Величина потенциала погружения зависит от концентрации Ru в сплаве и атмосферы в ячейке (O_2 , Ar). Продувка раствора аргоном приводит к смещению потенциала погружения в катодную сторону, особенно заметное для Ti и сплавов с малым содержанием Ru. Величина и характер изменения потенциала погружения указывают на зависимость степени окисленности поверхности Ti от Ru, что аналогично сплавам системы Ti-Pt /6/ и связано с электронным легированием поверхностного окисла титана рутением. Увеличение концентрации Ru приводит к увеличению концентрации электронов проводимости в поверхностном окисле TiO_2 , что в свою очередь увеличивает количество хемосорбированного кислорода. Этот эффект заметен уже при содержании Ru в сплаве 0,5 вес.% и достигает максимума при содержании Ru 15 вес.%. Некоторое

снижение потенциала погружения при дальнейшем увеличении концентрации Ru связано, по-видимому, с заметным увеличением доли поверхности, приходящейся на RuO_2 , на котором, как приходится предположить, адсорбции кислорода не происходит. Эта ситуация распространяется на область потенциалов до $\varphi = 1,15$ в, которая является областью окисления электродов. Как видно из рис. I (кривая 2), токи окисления невелики и их зависимость от концентрации рутения симпатна изменению потенциала погружения. Эти данные удается удовлетворительно объяснить, если принять, что основная доля процесса окисления электродов из Ti-Ru-сплавов идет за счет титанового компонента поверхностного окисла, активированного рутением.

Рис. I.

Зависимость потенциала погружения (1), токов окисления при $\varphi = 1,04$ в (2) и токов разряда Cl^- при $\varphi = -1,36$ в (3) от объемной концентрации Ru в сплавах.



Кривая 3 рис. I представляет собой зависимость токов разряда Cl^- -иона при $\varphi = 1,36$ в от концентрации Ru в сплаве. Она хорошо согласуется с аналогичной зависимостью для электродов типа ОРТА [7]. В области потенциалов от 1,15 до 1,45 в на стационарных поляризационных кривых наблюдается кинетический линейный участок. Наклон этого участка изменяется от 1300 мВ для электрода с содержанием Ru 0,5% до 110 мВ для электрода с 25% Ru. Если учесть, что степени окисленности поверхности электродов в данной области потенциалов, по крайней мере, не уменьшаются (сравнимость токов окисления электродов с различным содержанием Ru показывает, что степень окисленности поверхности всех электродов к началу "хлорного" участка близки между собой) и, следовательно, этим нельзя объяснить уменьшение наклона, то остается предположить, что либо происходит вырождение полупро-

водниковых свойств поверхностного окисла за счет электронного легирования его рутением, либо рутениевый компонент является реакционноспособным центром на поверхности, селективным к реакции разряда Cl^- . В этом случае должна иметь место адсорбция Cl^- -иона на той доле поверхности, которая приходится на рутениевый компонент и, следовательно, адсорбция должна зависеть от объемной концентрации Ru.

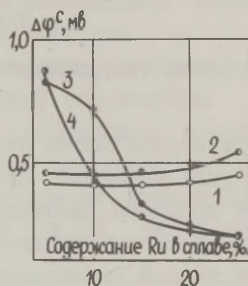
В том, что на электродах, содержащих Ru, адсорбция Cl^- начинается уже при потенциале 1,15 в, убеждают быстрые поляризационные кривые с зависящим от концентрации Ru пиком в этой области потенциалов и кривые зависимости емкости электродов от потенциала. На кривых емкости имеется пик псевдоемкости в области потенциалов начала "хлорного" участка. Значения емкости увеличиваются, например при частоте 1 кгц и $\varphi = 1,15$ в, с 10 мкф/см² для Ti до 200 мкф/см² для сплава Ti-25%Ru. Такое увеличение емкости трудно объяснить, если считать, что происходит только вырождение полупроводниковых свойств поверхностного окисла.

С помощью фотоэлектрохимического метода была предпринята попытка найти концентрацию Ru, при которой поверхностный окисел теряет полупроводниковую природу и переходит к металлическому типу проводимости, свойственному RuO₂. Для этого электроды подвергались поляризации при потенциалах, отвечающих области окисления ($\varphi = 1,04$ в кривая 1, $\varphi = 1,14$ в кривая 2), области кинетического участка $\varphi = 1,44$ в, кривая 3, и третьей области потенциалов $\varphi = 1,64$ в, кривая 4, в которой, как это следует из сравнения кривых в растворах H₂SO₄ и H₂SO₄+KCl и данных балансовых опытов, идет совместный разряд Cl^- , воды и образование хлоратов с достаточно высоким выходом по току. Затем поляризация снималась и после достижения некоторого стационарного значения потенциала электрод облучался с двух сторон светом с $\lambda = 366$ нм постоянной интенсивности от ртутных ламп ДРШ-500. Потенциал при этом, как и следовало ожидать для TiO₂, полупроводника n-типа, изменялся в катодную сторону. В пользу того, что поглощающей свет с $\lambda = 366$ нм является, именно, титановый компонент, говорят металлический тип проводимости RuO₂ и данные Д.М.Щуба, который показал, что при действии света в видимой и УФ-областях на монокристаллы RuO₂ и сплошные пленки RuO₂ на Ti в растворах электролитов фотоэффект от-

сутствует. Как видно из рис.2, предполяризация электрода при потенциалах разряда Cl^- изменяет подупроводниковые свойства поверхностного окисла. Уменьшение величины фотоэффекта при увеличении концентрации Ru в сплаве показывает, что на поверхности создается дополнительная емкость, препятствующая изменению потенциала под действием света. На основании этих данных можно предположить, что имеет место адсорбция Cl^- , за адсорбцию является ответственным рутениевый компонент и эффект электронного легирования поверхностного окисла рутением значительно увеличивается при адсорбции на нем Cl^- . Граница концентрации Ru в смешанном окисле, при которой становится существенной доля поверхности, приходящейся на RuO_2 , находится при объемном содержании Ru, большем 15%.

Рис. 2.

Зависимость фотоэффекта на электродах из Ti-Ru-сплавов от концентрации Ru и потенциала предполяризации: 1 - 1,04; 2 - 1,14; 3 - 1,44; 4 - 1,64 в. Электролит - 1 N раствор KCl.



Таким образом, роль рутениевого компонента в смешанном Ti-Ru-окисле двояка. С одной стороны RuO_2 легирует TiO_2 , активируя его к реакции окисления, с другой — сам является реакционноспособным центром, селективным к адсорбции и разряду Cl^- . Необходимо отметить, что сравнение данных, полученных для сплавов, являющихся β -твердым раствором Ru в Ti, с данными для электродов типа ОРГА показывает, что микроструктура сплава в реакции разряда Cl^- не играет главной роли. Некоторые проявления значения микроструктуры наблюдались для реакции разряда воды, но они нуждаются в дальнейшей экспериментальной проверке.

Л и т е р а т у р а

1. G.Wood, S.W.Khoo, J.Appl.Electrochem., 1, 189 (1971).
2. Е.Г.Кузнецова, Т.И.Борисова, В.И.Веселовский, И.И.Корнилов, К.П.Маркович, Электрохимия, 4, 899 (1968).

3. G.Faita, G.Fiori, J.Appl.Electrochem., 2, 31 (1972).
 4. Н.Д.Томашов, Г.П.Чернова, Р.М.Альтовский, Ж.физ.химии, 35, 1068 (1961).
 5. Е.Г.Кузнецова, Т.И.Борисова, В.И.Веселовский, Электрохимия, 3, 1364 (1967).
 6. A.T.Kuhn, C.J.Mortimer, J.Electrochem.Soc., 170, 231 (1973).
-

ВЛИЯНИЕ pH НА СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

О.А.Петрий, Т.Я.Сафонова

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

При исследовании строения двойного электрического слоя на твердых металлах, адсорбирующих водород и кислород, возникает проблема выяснения влияния pH среды на структуру границы раздела электрод/раствор. Это влияние является следствием тесной взаимосвязи между адсорбцией ионов раствора и атомов водорода и кислорода, представление о которой было введено в электрохимию А.Н.Фрумкиным в конце 20-ых годов. Зависимость состояния поверхности от pH раствора необходимо учитывать при истолковании закономерностей протекания электрохимических и каталитических процессов на металлах, адсорбирующих водород и кислород.

Влияние pH среды на строение двойного электрического слоя было впервые обнаружено на примере платинированного платинового электрода в /1, 2/. Для исследования этой зависимости применялись: I) адсорбционный метод /1, 2/; II) метод радиоактивных индикаторов /3-6/; III) метод измерения импеданса /7, 8/; IV) метод изoeлектрических сдвигов потенциала /9, 10/; V) метод соскабливания поверхности электрода в растворе /11/. Измерения импеданса проводили пока к результатам, находящимся в противоречии с данными методов I, II и IV и с представлениями термодинамической теории платинового электрода /3, 9/. Метод соскабливания позволяет найти лишь зависимость потенциала нулевого полного заряда

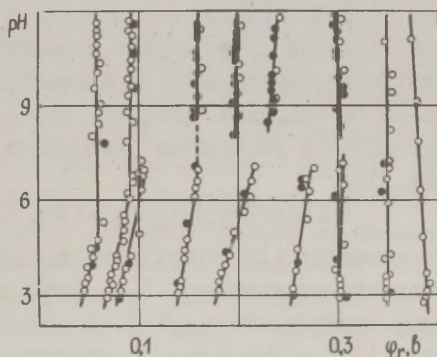
от рН /I2, I3/, причем в области рН, близких к 7, возможно искажение результатов, получаемых этим методом, вследствие изменения рН приэлектродного слоя в ходе зачистки.

Наиболее надежные результаты получены методами I, II и IV. Однако из-за экспериментальных трудностей, возникающих при измерениях в средней области рН, исследования этими методами проводились главным образом в кислых и щелочных растворах. В /I4/ развит метод потенциометрического титрования при постоянном полном заряде поверхности, позволяющий детально изучить влияние рН на строение поверхностного слоя, в том числе в средней области рН, ранее недоступной экспериментальному исследованию.

К настоящему времени этим методом исследованы системы: Pt/Pt-электрод - 0,1 N KCl /I5/ и Rh-электрод - 0,1 N Na_2SO_4 . Титрование проводили с растворами, содержащими 10^{-3} N H_3PO_4 , что позволяет достичь хорошей обратимости результатов титрования /I4/. Через φ_r обозначены потенциалы, отнесенные к обратимому водородному электроду в том же растворе. Истинную поверхность электродов определяли по водородной области кривой заряжения в 1 N H_2SO_4 . Опыты выполнены при $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Рис. I.

Зависимости потенциалов родиевого электрода от рН при постоянном полном заряде поверхности в 0,1 N Na_2SO_4 .



В качестве примера на рис. I приведены зависимости потенциала родиевого электрода, приготовленного осаждением родия на платиновую сетку по методике /I6/, от рН раствора в изоэлектрических условиях. Эти зависимости были получены в ходе постепенного увеличения (точки) и последующего постепенного уменьшения (крестики) рН. Как следует из рисунка, во всем интервале рН удается достигнуть хорошей обратимости

φ_r , рН-кривых. Следует отметить, что время, необходимое для установления равновесных значений потенциала при изменении рН, возрастает при увеличении φ_r и зависит от величины рН. Так, в водородной области φ_r равновесные значения потенциала устанавливаются при изменении рН на 0,5–1 единицу практически через 10–15 минут, тогда как в двойнослойной и кислородной областях в интервале рН 6–10 для этого требуется не менее 1–2 часов. Относительно небольшое изменение φ_r с рН во всем интервале φ_r свидетельствует об отсутствии истинной двойнослойной области на Rh электроде. На Pt в 0,1 N KCl можно выделить интервал φ_r , в котором изменение φ_r составляет ~58 мВ на единицу рН, что характеризует истинную двойнослойную область.

Из зависимости потенциала от рН рассчитывались дифференциальные изoeлектрические сдвиги потенциала $(\partial \varphi_r / \partial \mu_{H^+})_Q$, где μ_{H^+} – химический потенциал ионов водорода, Q – полный заряд поверхности /17/. На основе кривых заряжения в подкисленных растворах 0,1 N KCl и Na_2SO_4 с рН=2,5 и изoeлектрических сдвигов потенциала были построены кривые заряжения, соответствующие другим рН раствора. Кривая заряжения при рН=12, построенная из φ_r , рН-кривой и кривой заряжения при рН=2,5, практически совпала с равновесной опытной кривой заряжения, что служит дополнительным подтверждением правильности измерений и выполненного расчета. Расчет зависимости гиббсовской адсорбции ионов водорода Γ_{H^+} от φ_r в растворах с различными значениями рН проводился по уравнению /18/

$$(\partial \Gamma_{H^+} / \partial \varphi_r) \mu_{H^+} = -(\partial \varphi_r / \partial \mu_{H^+})_Q (\partial Q / \partial \varphi_r) \mu_{H^+}. (I)$$

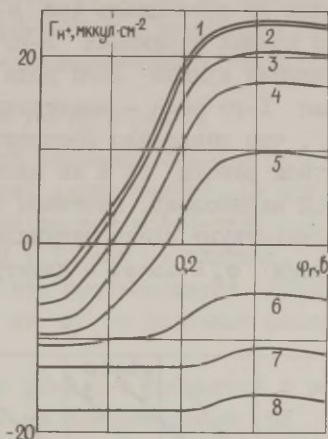
Соотношение (I) справедливо для систем с избытком соли. В этом случае величину Γ_{H^+} можно приравнять свободному заряду поверхности ϵ /17/. В качестве констант интегрирования $(\partial \Gamma_{H^+} / \partial \varphi_r) \mu_{H^+}$, φ_r -кривых с целью получения зависимости Γ_{H^+} от φ_r в интегральной форме использовались значения Γ_{H^+} при $\varphi_r = 0$, найденные методом потенциометрического титрования с большим индикаторным электродом /19, 20/.

На рис.2 показаны зависимости Γ_{H^+} от φ_r для растворов с различными рН в случае родиевого электрода. Как на Rh, так и на Pt с ростом рН происходит переход к поверхности, заряженной отрицательно во всем интервале φ_r . Это

явление вызвано одновременным действием двух факторов.

Рис. 2.

Зависимости свободного заряда поверхности родиевого электрода от потенциала в 0,1 N Na_2SO_4 при различных pH: 1 - 2,5; 2 - 3; 3 - 4; 4 - 5; 5 - 6; 6 - 7; 7 - 9; 8 - 12.



Во-первых, при увеличении pH интервал потенциалов, в котором проводятся измерения, смещается относительно постоянного электрода сравнения в отрицательную сторону, что в принципе должно приводить к росту отрицательного заряда при постоянном ϕ_r , а, следовательно, к росту адсорбции катионов. Во-вторых, с ростом pH затрудняется снятие адсорбированного водорода и облегчается посадка кислорода. Можно полагать, что появляющиеся при этом поверхностные гидратированные окисные группы имеют слабокислый характер и отщепляют ион водорода в щелочных растворах [3]. В результате оказывается возможной адсорбция катионов в виде PtOK^+ или PtONa^+ (соответственно RhONa^+), приводящая к десорбции анионов с поверхности Pt и Rh. Таким образом, в щелочных растворах наблюдается переход от адсорбции катионов, обусловленной ионизацией адсорбированных атомов водорода и убывающей с ростом ϕ_r , к адсорбции катионов поверхностными окисными группами, возрастающей в некотором интервале ϕ_r . Наличие плато на Γ_{H^+} , ϕ_r -кривой в кислых растворах и минимума Γ_{H^+} в щелочных растворах KCl в водородной области Pt, вероятно, вызвано уменьшением емкости двойного электрического слоя по мере заполнения поверхности адсорбированным водородом, а также участием в образовании скачка потенциала диполей водорода, обращенных положительными концами к раствору.

Из данных, представленных на рис. 2, были построены кри-

вые заряжения 2-го рода /14/, т.е. зависимости свободного заряда от потенциала при $\mu_H = \text{const}$ (рис.3). Интегрированием кривых заряжения 2-го рода были получены электрокапиллярные кривые 2-го рода, а интегрированием кривых заряжения 1-го рода – электрокапиллярные кривые 1-го рода /21/, что позволило построить поверхность обратимой поверхностной работы Pt и Rh электродов. Последняя представляет собой параболоид, сечениям которого плоскостями $\mu_{H^+} = \text{const}$ соответствуют электрокапиллярные кривые 1-го рода, а плоскостями $\varphi_r = \text{const}$ – электрокапиллярные кривые 2-го рода.

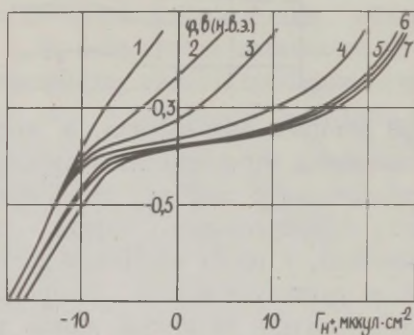


Рис.3.

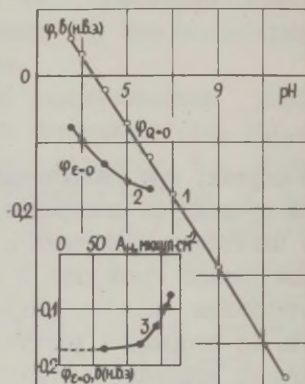


Рис.4.

Рис.3. Кривые заряжения 2-го рода на родиевом электроде в 0,1 N Na_2SO_4 при различных φ_r : 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,2; 5 – 0,3; 6 – 0,4; 7 – 0,5 в.

Рис.4. Зависимости потенциалов нулевого полного (1) и нулевого свободного (2) зарядов от pH раствора, а также зависимость потенциала нулевого свободного заряда от количества адсорбированного водорода (3) на родиевом электроде в 0,1 N Na_2SO_4 .

На рис.4 приведены зависимости потенциалов нулевого полного $\varphi_{Q=0}$ и нулевого свободного $\varphi_{\epsilon=0}$ зарядов от pH раствора. Кривая 1 также, как и аналогичная кривая для Pt электрода в 0,1 N KCl, получена непосредственно при проведении титрования с электродом, потенциал которого был стабилизирован при $\varphi_{Q=0}$. Кривая 2 построена по результатам расчета, показанным на рис.2. Для Rh электрода зависи-

мость $\varphi_{Q=0}$ от pH линейна с наклоном 50 мВ в интервале pH=2-9 и с наклоном ~ 55 мВ в интервале pH=9-12. В случае Pt электрода в 0,1 N KCl зависимость $\varphi_{Q=0}$ от pH линейна с наклоном $\sim 40-45$ мВ в интервале pH=2-10 и с наклоном ~ 55 мВ в интервале pH=10-12. Согласно термодинамической теории/22/,

$$(\partial \varphi / \partial \mu_{H^+})_{Q=0} = [1 - (\partial \epsilon / \partial A_H) \mu_{H^+}]^{-1}. \quad (2)$$

Найденная зависимость $\varphi_{Q=0}$ от pH означает, что при pH < 10 $(\partial \epsilon / \partial A_H) \mu_{H^+} < 0$, т.е. свободный заряд растет при сдвиге φ_r в положительную сторону с уменьшением количества адсорбированного водорода A_H . При pH > 10 как на платине, так и на родии $(\partial \epsilon / \partial A_H) \mu_{H^+} \approx 0$, что соответствует относительно небольшой зависимости ϵ от φ_r в щелочных растворах (рис.2).

Потенциал $\varphi_{\epsilon=0}$ в интервале pH=2,5-4 смещается с ростом pH в катодную сторону на ~ 40 мВ при изменении pH на единицу, что согласуется с данными /9/. В интервале pH=4-6 сдвиг уменьшается. На Pt электроде в 0,1 N KCl сдвиг $\varphi_{\epsilon=0}$ в интервале pH=2,5-5 происходит с ростом pH в катодную сторону на ~ 35 мВ при изменении pH на единицу, что также согласуется с данными /9/. В интервале pH=5-9 сдвиг $\varphi_{\epsilon=0}$ мал, причем при pH > 7 $\varphi_{\epsilon=0}$ Pt начинает смещаться с ростом pH в положительную сторону. Сложный ход $\varphi_{\epsilon=0}$, pH -кривой вызван тем, что $\varphi_{\epsilon=0}$ смещается из водородной области в двойнослойную, а затем и в область посадки адсорбированного кислорода. Для зависимости $\varphi_{\epsilon=0}$ от pH имеем /23/

$$(\partial \varphi / \partial \mu_{H^+})_{\epsilon=0} = [1 - (\partial \epsilon / \partial A_H) \varphi_r]^{-1}, \quad (3)$$

откуда видно, что сдвиг $\varphi_{\epsilon=0}$ с ростом pH в отрицательную сторону соответствует $(\partial \epsilon / \partial A_H) \varphi_r < 0$. При $A_H=0$ $(\partial \varphi / \partial \mu_{H^+})_{\epsilon=0} = 0$, а при $(\partial \epsilon / \partial A_H) \varphi_r > 1$ сдвиг $\varphi_{\epsilon=0}$ может происходить в положительную сторону.

На Pt при pH ≈ 7 $\varphi_{Q=0} = \varphi_{\epsilon=0}$. В этом случае $\varphi_{Q=0}$ и $\varphi_{\epsilon=0}$ приходятся на двойнослойную область, т.е. на область идеальной поляризуемости, для которой $Q = \epsilon$.

Полученные данные позволили построить зависимости $\varphi_{\epsilon=0}$ от количества адсорбированного на электроде водорода A_H . Для Pt в растворе 0,1 N KCl определение A_H может быть выполнено строго, так как в этой системе имеется истинная двойнослойная область. На Rh в 0,1 N Na_2SO_4 определение

A_H выполнено приближенно. Экстраполяцией зависимости $\varphi_{\varepsilon=0}$ от A_H к $A_H=0$ (рис.4 кривая 3) или непосредственно из A_H , $\varphi_{\varepsilon=0}$ -кривой (для платинового электрода) найдены величины $\varphi_{\varepsilon=0}$ при $A_H=0$, т.е. для свободной поверхности Pt и Rh. Величины $\varphi_{\varepsilon=0}$ при $A_H=0$ оказались равными $-0,06$ в для Pt и $-0,17$ в для Rh (по н.в.э.). Таким образом, $\varphi_{\varepsilon=0}$ свободной Pt лишь на $0,2-0,3$ в более положителен, чем $\varphi_{\varepsilon=0}$ ртути; $\varphi_{\varepsilon=0}$ Rh более отрицателен, чем $\varphi_{\varepsilon=0}$ Pt, и близок к $\varphi_{\varepsilon=0}$ ртути. Величина разницы $\varphi_{\varepsilon=0, Pt} - \varphi_{\varepsilon=0, Hg}$ не согласуется с хорошо известным соотношением между работой выхода и $\varphi_{\varepsilon=0}$ /24/. Действительно, разница работ выхода Pt и Hg составляет $0,9-1,0$ в /25/ (величина разницы работ выхода Rh и Hg точно не установлена). Вопрос о причинах расхождения требует дальнейшего исследования. Возможно, что оно связано с различной структурой адсорбированного слоя воды на Pt и Hg и с различием в структуре поверхности кристаллитов Pt, выращенных в контакте с водой, или Pt, подвергнутой анодно-катодной активации, с одной стороны, и Pt, обработанной при высокой температуре в ультравакууме перед измерениями работ выхода, с другой стороны.

Из полученных данных были рассчитаны зависимости адсорбции водорода от pH раствора, а также вклады атома водорода X и иона двойного слоя с соответствующим ему зарядом на металле Y в скачок потенциала на Pt и Rh. Результаты расчета X на Pt подтверждают выводы /3, 9/ об изменении знака X в области больших заполнений поверхности адсорбированным водородом. С ростом pH раствора потенциал, при котором происходит изменение знака X, смещается в анодную сторону.

Выполнен расчет формальных коэффициентов переноса заряда n_2 /26/ при адсорбции атомов водорода на поверхности Pt и Rh. Расчет проводился двумя методами: по уравнению $n_2 = -X/Y$ с использованием величин X и Y, и графическим методом с использованием соотношения /26/

$$n_2 = (\partial \Gamma_H^+ / \partial \Gamma_{\Sigma}) \varphi, \quad (4)$$

где Γ_{Σ} - суммарная адсорбция H^+ и H. Для истолкования зависимости X и n_2 от потенциала необходимо учитывать наличие двух форм адсорбированного водорода на Pt и уменьшение емкости двойного электрического слоя при заполнении

Л и т е р а т у р а

- I. А.Н.Фрумкин, А.И.Шлыгин, Известия АН СССР, отд.матем. и естеств. наук, сер.хим., 773 (1936).
2. A.Šlygin, A.Frumkin, V.Medvedovsky, Acta physicochim. U.R.S.S., 4, 911 (1936).
3. A.Frumkin, N.Balashova, V.Kazarinov, J.Electrochem.Soc., 113, 1011 (1966).
4. N.Balashova, V.Kazarinov, Electroanalyt. Chem., Ed.A.J. Bard, V.3, New York, Marcel Dekker, 1969, p.135.
5. Н.А.Балашова, Н.Т.Горохова, М.И.Кулезнева, Электрохимия, 4, 871 (1968).
6. Т.Я.Колотыркина, О.А.Петрий, В.Е.Казаринов, Электрохимия, 10, 1352 (1974).
7. В.М.Хейфец, Б.С.Красиков, Ж.физ.химии, 31, 1992 (1952).
8. E.Gileadi, S.D.Argade, J.O'M.Bockris, J.Phys.Chem., 70, 2044 (1966).
9. О.А.Петрий, А.Н.Фрумкин, Ю.Г.Котлов, Электрохимия, 5, 476, 725 (1969).
10. A.Frumkin, O.Petrij, Electrochim. Acta, 15, 391 (1970).
11. T.N.Andersen, J.L.Anderson, D.P.Bode, H.Eyring, J.Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 16, 449 (1968).
12. О.А.Петрий, Нгуен ван Туе, Электрохимия, 6, 408 (1970).
13. A.Frumkin, O.Petrij, Electrochim. Acta, 20, (1975).
14. А.Н.Фрумкин, О.А.Петрий, Т.Я.Колотыркина, Электрохимия, 10, 1741 (1974).
15. А.Н.Фрумкин, О.А.Петрий, Т.Я.Колотыркина-Сафонова, ДАН СССР, (в печати).
16. О.А.Петрий, А.М.Косая-Цыбулевская, Ю.М.Тырин, Электрохимия, 3, 617 (1967).
17. А.Н.Фрумкин, О.А.Петрий, Б.Б.Дамаскин, Электрохимия, 6, 614 (1970); Двойной слой и адсорбция на твердых электродах II. Материалы симпозиума, Тарту, 1970, с.5.
18. А.Н.Фрумкин, Электрохимия, 2, 387 (1966).
19. Р.Нотоя, О.А.Петрий, С.Я.Васина, А.Н.Фрумкин, Электрохимия, 8, 904 (1972).
20. О.А.Петрий, Т.Я.Колотыркина, Электрохимия, 9, 254 (1973).
21. А.Н.Фрумкин, О.А.Петрий, ДАН СССР, 196, 1387 (1971).

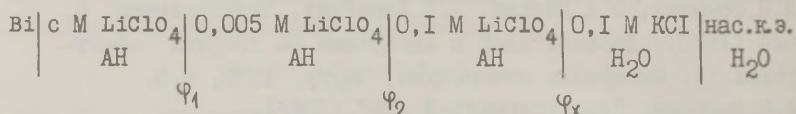
22. О.А.Петрий, А.Н.Фрумкин, Ю.Г.Котлов, Электрохимия, 6, 725 (1970).
23. О.А.Петрий, Ю.Г.Котлов, Электрохимия, 4, 774 (1968).
24. A.Frumkin, A.Gorodetzkaia, Z.physikal.chem., 136, 215 (1928); A.Frumkin, Svensk Kem.Tidskrift, 77, 300(1965); A.Frumkin, B.Damaskin, I.Bagotskaya, N.Grigoryev, Electrochim. Acta, 19, 75 (1974).
25. А.А.Ларин, Г.Ф.Воронина, Т.В.Калиш, Пятое всесоюзное совещание по электрохимии. Тезисы докладов I, М., 1974, с. 225.
26. А.Н.Фрумкин, Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Электрохимия, II, (1975).

СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ВИСМУТЕ В СРЕДЕ АЦЕТОНИТРИЛА

Э.К.Петъярв, У.В.Пальм

Тартуский государственный университет

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению строения межфазной границы висмута с раствором электролита в ацетонитриле (АН). В литературе соответствующие данные отсутствуют. Исследование границы Вi/АН проводилось методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала φ с помощью моста переменного тока Р-568 при частоте 210 гц и температуре 25°C. Электродом сравнения служил водный насыщенный каломельный электрод (нас.к.э.). Потенциал электрода измерялся в цепи:



Диффузионные потенциалы φ_I и φ_2 на границе растворов различной концентрации LiClO_4 (с) в АН рассчитывались по уравнению

$$\varphi_{I,2} = (2t^+ - 1) RT/F \ln \frac{a_{\pm}}{a_{\pm}; 0,005} \quad (I)$$

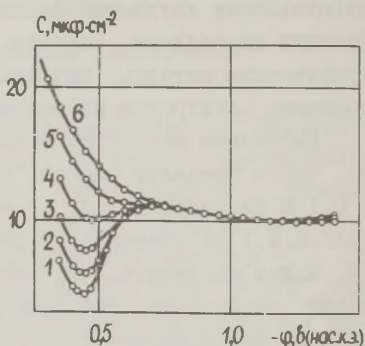
где t^+ - число переноса катиона, a_{\pm} - средняя активность электролита. Значение t^+ было найдено из данных электропроводности ионов Li^+ и ClO_4^- в АН /1/. Расчеты показывали, что φ_I не превышает -24 мВ, а постоянный во всех измерениях скачок потенциала φ_2 равняется 15 мВ. В дальнейшем нами приведены значения потенциалов, исправленные на φ_I и φ_2 . Незвестный фазово-диффузионный потенциал на границе двух различных жидкостей φ_x сохранялся постоянным во всех измерениях конструкцией электролитического мостика.

Исходя из хорошей растворимости в АН, изучаемым электролитом был выбран $LiClO_4$. $LiClO_4$ был очищен двукратной перекристаллизацией из сухого перегнанного метанола и осушен в вакууме над P_2O_5 . Согласно методике /2/, АН марки "ч" дважды перегонялся при атмосферном давлении над P_2O_5 для освобождения от следов воды, а затем для удаления следов кислоты перегонялся над K_2CO_3 . Непосредственно перед измерениями АН перегонялся на ректификационной колонке и для изготовления изучаемых растворов были применены средние фракции дистиллята. Чистота АН была проверена газохроматографическим методом. Методика проведения измерений и изготовления электродов не отличалась от описанной ранее /3/.

Изучением частотной зависимости емкости было установлено, что в пределах частот 90-1100 гц частотная дисперсия в 0,1 М растворе $LiClO_4$ в интервале от -0,25 до -1,8 в (нас.к.э.) не превышает 2-3%, а в 0,01 М растворе не больше 5%. Можно заключить, что висмутовый электрод в среде АН обладает свойствами, близкими к идеальной поляризуемости, в области потенциалов от -0,25 до -1,8 в. С, φ - кривые, измеренные в широком интервале концентраций $LiClO_4$ ($c=0,001-0,5$ М) в АН, приведены на рисунке. Из рисунка видно, что при $c \leq 0,02$ М на С, φ - кривых наблюдается хорошо выраженный минимум, глубина которого уменьшается с ростом концентрации $LiClO_4$ и потенциал которого не зависит от частоты переменного тока. Следовательно, минимум обусловлен диффузностью двойного слоя и по положению минимума на С, φ - кривых можно оценить потенциал нулевого заряда $\varphi_{\epsilon=0}$. При $c=0,001-0,005$ М $\varphi_{\epsilon=0} = -0,45 \pm 0,02$ в (нас.к.э.). В отличие от диме-

тилформамида (ДМФ) /4/ и диметилсульфоксида (ДМСО) /5/, где значение $\varphi_{\epsilon=0}$ не зависит от c , рост концентрации LiClO_4 в АН сопровождается небольшим сдвигом минимума на C, φ -кривых в сторону более отрицательных потенциалов, что указывает на слабую поверхностную активность иона ClO_4^- на висмуте. Так как при $c \leq 0,005 \text{ M}$ $\varphi_{\epsilon=0}$ практически не зависит от c и сопоставление $\varphi_{\epsilon=0}$ с $\lg c$ дает в этой области концентрации почти горизонтальную линию, то весьма обоснованно считать, что на Bi в среде АН $\varphi_{\epsilon=0} = -0,45 \pm 0,02$ в (нас.к.э.). Об адсорбции аниона ClO_4^- на ртутном электроде в среде АН в литературе имеются противоречивые данные. По сведениям работ /6, 7/ ClO_4^- поверхностно-активен, в то время в /8/ показано, что ClO_4^- в АН как на Hg , так и на сплаве In/Ga поверхностной активности не имеет. Небольшая специфическая адсорбция аниона ClO_4^- на Bi может быть обусловлена более слабым взаимодействием висмута с молекулами АН, чем с молекулами ДМФ и ДМСО, содержащими атом кислорода, который является носителем отрицательного заряда и относительно сильно взаимодействует с висмутом при $\epsilon \geq 0$. В среде ДМФ и ДМСО анион ClO_4^- оказывался на Bi неактивным /4, 5/.

Рис. Кривые дифференциальной емкости висмута в растворах LiClO_4 в АН: 1 - 0,001; 2 - 0,002; 3 - 0,005; 4 - 0,02; 5 - 0,1; 6 - 0,5 М.



Как из рисунка видно, на катодной ветви C, φ -кривой минимальная емкость составляет 10 мкф/см^2 . Этот результат хорошо согласуется с соответствующей величиной на Hg /7, 8/ и практически не зависит от c . Нами была рассчитана также емкость плотного слоя C_{Γ} . Удовлетворительное совпадение зависимости C_{Γ} от ϵ для растворов различного состава подтверждает вывод о том, что специфическая адсорбция ClO_4^- в среде АН на Bi выражена слабо (в меньшей мере, при $\epsilon \leq 0$) и поэтому модельные представления Грэма в первом приближе-

нии оказываются применимыми в данной системе. При $\epsilon=0$ значения C_1 на Bi и Hg практически совпадают (16–18 мкф/см²). Пологая форма K_1, ϵ -зависимости в АН говорит о весьма медленном росте K_1 при переходе от $\epsilon < 0$ к $\epsilon > 0$. Такая форма кривой емкости плотного слоя является результатом практической независимости толщины плотного слоя x_2 от ϵ , т.к. размеры молекулы CH_3CN мало зависят от ориентации /10/.

Переход из водного раствора в АН вызывает на Bi смещение $\varphi_{\epsilon=0}^{\text{АН-H}_2\text{O}}$ в сторону более положительных потенциалов $\Delta\varphi_{\epsilon=0}^{\text{АН-H}_2\text{O}}$ на 0,18 в. На Hg соответствующий сдвиг составляет 0,16 в /8/, а на Ga 0,37 в /8, 9/. Если в грубом приближении считать фазово-диффузионный потенциал φ_x в трудах различных авторов одинаковым, то столь большие различия $\Delta\varphi_{\epsilon=0}^{\text{АН-H}_2\text{O}}$ на Bi и Hg, с одной стороны, и на Ga, с другой, обусловлены существенно различными изменениями дипольного скачка потенциала при переходе от воды к АН на упомянутых металлах. $\varphi_{\epsilon=0}$ в данном растворителе связан с работой выхода W , со скачком потенциала ориентированных диполей g_p^{Me} и с изменением поверхностного потенциала металла с растворителем, и может быть выражен уравнением /11, 12/

$$\varphi_{\epsilon=0}^{\text{Me}} = w_1 + \delta\chi_{\text{Me}} - g_p^{\text{Me}} + \text{const} \quad , \quad (2)$$

которую целесообразно переписать в виде

$$\varphi_{\epsilon=0}^{\text{Me}} + g_p^{\text{Me}} = w_1 + \delta\chi_{\text{Me}} + \text{const} \quad , \quad (2a)$$

Если в первом приближении в данном растворителе величину $\delta\chi_{\text{Me}}$ считать независимым от природы металла /12/ и, поскольку в водных растворах для ряда металлов значения $g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Me}}$ известны /11, 12/, то величина $\varphi_{\epsilon=0}^{\text{Me}} - g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Me}} = \varphi_{\epsilon=0}^0$ характеризует работу выхода в воду. Следовательно, разность $\varphi_{\epsilon=0}^0$ двух различных металлов

$$\Delta\varphi_{\epsilon=0}^0 \cong w_1 - w_2 \quad . \quad (3)$$

С другой стороны, по уравнению (2) разность потенциалов нулевого заряда $\Delta\varphi_{\epsilon=0}^{\text{Me}_1-\text{Me}_2}$ в различных растворителях (p_1 ; p_2) получается в виде

$$\left[\Delta\varphi_{\epsilon=C}^{\text{Me}_1-\text{Me}_2} \right]_{p_1} - \left[\Delta\varphi_{\epsilon=0}^{\text{Me}_1-\text{Me}_2} \right]_{p_2} \cong \left[\Delta g_{p_2}^{\text{Me}_1-\text{Me}_2} \right] - \left[\Delta g_{p_1}^{\text{Me}_1-\text{Me}_2} \right] \quad . \quad (4)$$

Последняя формула позволяет при известном $\Delta g_{p_1}^{\text{Me}_1-\text{Me}_2}$ оценить $\Delta g_{p_2}^{\text{Me}_1-\text{Me}_2}$, т.е. разность дипольных скачков потенциала

в другом растворителе, например, в АН. Следует подчеркнуть, что, учитывая грубость сделанных предположений, получаемые результаты имеют лишь ориентировочное значение. В таблице сопоставлены значения $\Delta\varphi_{\epsilon=0}^0$, рассчитанные на основе данных /13/, с данными $[\Delta g_{\epsilon=0}^{\text{Me}_1-\text{Me}_2}]_{\text{АН}}$, заимствованными из работ /8,9, II-13/, и с результатами ΔW /II, 12/.

Таблица

Система	$\Delta\varphi_{\epsilon=0}^0$, В	$\Delta g_{\text{АН}}^{\text{Me}_1-\text{Me}_2}$, В	ΔW , В
Hg - Bi	0,15	0,18	0,14
Hg - Ga	0,19	0,30	0,20
Hg - In/Ga	0,35	0,43	-
Bi - Ga	0,04	0,12	0,06
Bi - In/Ga	0,20	0,25	-
Ga - In/Ga	0,16	0,13	-

Из данных в таблице видно, что величины $\Delta\varphi_{\epsilon=0}^0$ и ΔW находятся в удовлетворительном согласии. Величина $\Delta g_{\text{АН}}^{\text{Me}_1-\text{Me}_2}$ отличается в случае систем Hg-Bi и Ga-In/Ga мало от $\Delta\varphi_{\epsilon=0}^0$, а в остальных системах эти величины заметно различаются. На основе этих данных можно считать, что молекулы АН на незагрязненном Bi и Hg не имеют преимущественной ориентации, но на поверхности Ga или In/Ga, по-видимому, более выражена ориентация молекул АН с отрицательным концом диполя к металлу.

Л и т е р а т у р а

1. В. Kratochvil, Н. L. Yeager, Fortsch. chem. Forsch., 27, 1 (1972).
2. В. Case, R. Parsons, Trans. Faraday Soc., 63, 1224 (1967).
3. У. Палым, В. Паст, Р. Пуллеритс, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 63 (1968).
4. Э. К. Петъярв, У. В. Палым, Электрохимия, 9, 1836 (1973).
5. Э. К. Петъярв, У. В. Палым, Электрохимия, (в печати).
6. Р. Champion, C. R. Acad. Sci., C269, 1159 (1969).
7. Р. Champion, C. R. Acad. Sci., C272, 1090 (1971).
8. И. А. Багоцкая, С. А. Фатеев, Н. Б. Григорьев, А. Н. Фрумкин, Электрохимия, 9, 1676 (1973).
9. А. М. Каложная, Автореферат канд. дисс., Москва, 1974.
10. A. de Battisti, S. Trasatti, J. Electroanalyt. Chem., 48, 213 (1973).
11. A. Frumkin, B. Damaskin, I. Bagotskaya, N. Grigoryev, Electrochim. Acta, 19, 75 (1974).
12. S. Trasatti, J. Electroanalyt. Chem., 33, 351 (1971).
13. A. Frumkin, B. Damaskin, N. Grigoryev, I. Bagotskaya, Electrochim. Acta, 19, 69 (1974).

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ТАЛЛИЯ НА ГРАФИТЕ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

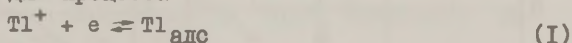
В.В.Пнев, М.С.Захаров, Л.И.Липчинская

Тюменский индустриальный институт

Как известно /1/, гетерогенное образование зародышей протекает через адсорбционную стадию и эта стадия проявляется в процессе электроосаждения металлов при потенциалах, положительнее равновесного /2/. Для изучения процессов адсорбции при электроосаждении металлов широко используются методы вольтамперометрии /3-6/ в сочетании со спектрами отражения /7-8/. Уравнения нестационарных потенциодинамических кривых процессов адсорбции и десорбции при осаждении металлов на отдельных центрах рассмотрены в /9/ и с учетом взаимодействия ближайших соседей в /10/.

В данной работе, в продолжение работы /II/, сложным потенциодинамическим методом /12/ изучаются процессы адсорбции таллия на графитовом электроде. Методика эксперимента описана ранее в работе /13/.

Согласно /14/, для процесса



уравнения скорости адсорбции i_a и десорбции i_d имеют следующий вид:

$$i_a = k_a (1-\theta) c_{Tl^{+}}^s \cdot \exp \left[-\frac{\alpha F \eta}{RT} - \beta G(\theta) \right], \quad (2)$$

$$i_d = k_d \theta \exp \left[\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT} + (1-\beta) G(\theta) \right], \quad (3)$$

где $G(\theta)$ — функциональная зависимость свободной энергии процесса (I) от степени покрытия θ , $c_{Tl^{+}}^s$ — концентрация ионов Tl^{+} у поверхности электрода.

На рис. I приведена зависимость количества адсорбированного за 10 мин таллия от потенциала адсорбции φ_a (здесь и далее все потенциалы указаны относительно насыщенного каломельного электрода). Как следует из рис. I, при достаточно отрицательных потенциалах количество адсорбированного таллия достигает предельного значения. Численным дифференцированием кулонометрических измерений найдено, что $(\partial q / \partial t)_{\varphi} = -1,0; \theta = 4 \cdot 10^{-8} \text{ а/см}^2$

и $(\partial q/\partial t)_{\varphi=-1,5; \theta \rightarrow 0} = 2 \cdot 10^{-7}$ а/см² на фоне 0,1 М КСl (рН=2). На фоне 0,1 М раствора соляной кислоты $(\partial q/\partial t)_{\varphi=-1,0; \theta \rightarrow 0} = 4 \cdot 10^{-8}$ а/см², $(\partial q/\partial t)_{\varphi=-1,5; \theta \rightarrow 0} = 1 \cdot 10^{-7}$ а/см². Эти данные свидетельствуют о том, что скорость адсорбции таллия при отрицательных потенциалах уменьшается с ростом концентрации ионов водорода.

Аналогично, в 0,1 М НСlO₄ $(\partial q/\partial t)_{\varphi=-1,0; \theta \rightarrow 0} = 8 \cdot 10^{-9}$ а/см² и $(\partial q/\partial t)_{\varphi=-1,5; \theta \rightarrow 0} = 8 \cdot 10^{-8}$ а/см², т.е. активирующее действие ионов Cl⁻ проявляется при $\varphi < -1,0$ в. Коэффициенты переноса для фонов, приведенных на рис.1, составляют 0,40-0,43.

Для процесса десорбции определенные из уравнения (3) коэффициенты $(1-\alpha)$ составляют 0,34-0,51, сумма коэффициентов в катодном и анодном процессах близка к величинам, приведенным в /5/. Обработка экспериментальных данных по уравнению (3) на ЭВМ "Нейри" позволяет найти константы скорости k_d и функцию $(1-\beta)G(\theta)$. Величины $k_d(1-\beta)G(\theta)$ приведены на рис. 2 для процессов десорбции таллия в растворах 0,1 М КНО₃ (кривая 1), 0,1 М КСl (кривая 2) и 0,1 М НСl (кривая 3) в виде сплошных линий. Как следует из рис.2, вид функции $G(Q)$ сви-

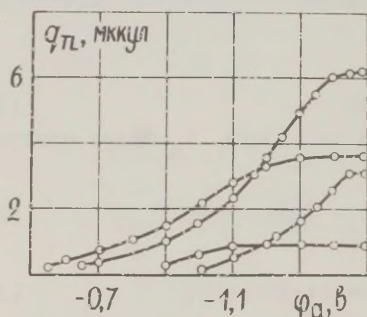


Рис.1.

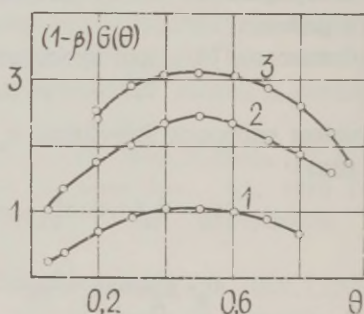


Рис.2.

Рис.1. Зависимость количества адсорбированного на электроде таллия ($q_{Тl}$) от потенциала адсорбции (φ_a). Условия опытов: $t_a = 10$ мин; $c_{Тl} = 5 \cdot 10^{-8}$ N; 1 - 0,1 М КСl; 2 - 0,1 М НСl; 3 - 0,1 М НСlO₄; 4 - 0,1 М КНО₃.

Рис.2. Зависимость функции $(1-\beta)G(\theta)$ от θ : 1 - 0,1 М КНО₃; 2 - 0,1 М КСl; 3 - 0,1 М НСl; (остальные условия аналогичны рис.1).

детельствует о том, что адсорбированный таллий можно рассматривать как компонент поверхностного соединения. Расчеты в мо-

дели Брэгга-Вильямса нанесены на кривых в виде точек. Параметр взаимодействия указывает на возрастание энергии смеси при смешении.

Л и т е р а т у р а

1. Р.Ф.Стрикленд-Констэбл, Кинетика и механизм кристаллизации, Л., Изд-во "Недра", 1971.
2. И.Е.Старик, Основы радиохимии, Л., Изд-во "Наука", 1969.
3. E.Schmidt, N.Wütrich, J.Electroanalyt. Chem., 34, 377 (1972); 40, 377 (1972).
4. W.J.Lorenz, J.Moumtriz, E.Schmidt, J.Electroanalyt. Chem., 33, 121 (1971).
5. J.W.Schultze, K.J.Vetter, J.Electroanalyt. Chem., 44, 63 (1973).
6. S.H.Cadle, S.Bruckenstein, Anal.Chem., 44, 2225 (1972).
7. T.Takamura, V.Sato, K.Takamura, J.Electroanalyt. Chem., 41, 31 (1973).
8. R.Adzic, E.Yeager, B.D.Cahan, J.Electrochem. Soc., 121, 474 (1974).
9. В.В.Пнев, Г.Н.Попов, Л.А.Московских, М.С.Захаров, сб. "Новые исследования по псырографии", Кышинец, Изд-во "Штеинца", 1972, стр.95.
10. В.В.Пнев, Г.Н.Попов, М.С.Захаров, Труды Тюменского индустр. ин-та, вып.20, 56 (1973).
11. В.В.Пнев, Л.А.Московских, М.С.Захаров, Труды Тюменского индустр. ин-та, вып.20, 25 (1973).
12. В.С.Багоцкий, Д.Б.Васильев, сб. "Успехи электрохимии органических соединений", М., Изд-во "Наука", 1966, с. 38.
13. В.В.Пнев, Л.Д.Лонгрия, М.С.Захаров, Электрохимия, 10, 1392 (1974).
14. J.Hale, R.Greef, Electrochim.Acta, 12, 1409 (1967).

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ОСАЖДЕНИЯ НА АДсорбЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСАДКОВ ПАЛЛАДИЯ

Б.Я.Подловченко, Р.П.Петухова, Е.А.Колядко, А.Д.Лифшиц

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

В литературе отмечалось, что свойства осадков Pd могут изменяться в зависимости от условий их получения /1-4/, однако достаточно систематические исследования в этом направлении не проводились. Ранее в наших работах /5,6/ было изучено влияние потенциала осаждения на свойства Pt и Rh электролитических осадков (э.о.), представляло интерес провести аналогичное исследование и для э.о. Pd.

Изучались электролитические осадки Pd, нанесенные на Pt подложку. Осаждение велось в потенциостатическом режиме по методике, описанной в /5/. В качестве электролита служил раствор 1 % PdCl_2 , подкисленный 1 N HCl. Хлористый палладий был получен из порошка металлического Pd (99,9 %), растворением его в царской водке и последующим многократным выпариванием с HCl. При использовании приготовленного таким образом хлористого палладия наблюдалась лучшая воспроизводимость результатов, чем при работе с продажной солью PdCl_2 (марки "ч"). После осаждения электроды многократно промывались бидистиллятом и катодно полдризовались в 0,1 N H_2SO_4 . Вес осадков составлял 5-15 мг/см².

При изменении потенциала осаждения от +250 до -50 мВ происходит значительное изменение способности Pd растворять водород. Для электродов с $\varphi_{\text{г}}^{\text{oc}} \geq +50$ мВ атомное отношение H/Pd при $\varphi_{\text{г}}=0$ составляет 0,62-0,65, что хорошо совпадает с данными /1,7/. При $\varphi_{\text{г}}^{\text{oc}} < +50$ мВ отношение H/Pd сильно уменьшается и достигает аномально низкого значения 0,15-0,25 для электродов с $\varphi_{\text{г}}^{\text{oc}} = -50$ мВ. Перед измерением значения H/Pd электроды катодно поляризовались током плотностью 0,5-1 ма/см² в течение 1 часа. Увеличение времени поляризации до 4 часов не сказывалось на величине H/Pd, что говорит в пользу того, что столь низкие значения H/Pd для электродов с $\varphi_{\text{г}}^{\text{oc}} = -50$ мВ не связаны с кинетикой внедрения водорода в Pd. Потенциал задержки на кривой заряжения, соответствующий α - β -переходу, не изменялся от $\varphi_{\text{г}}^{\text{oc}}$ и равнялся 64 мВ, что согласуется с работой /1/.

На рис. I приведены потенциодинамические кривые рд электродов, осажденных при потенциалах -50 и $+250$ мв (кривые I и 2). Кривые снимались с 90 мв, чтобы исключить влияние растворенного водорода β -фазы. Как видно из рис. I, при изменении потенциала осаждения наблюдается существенное изменение энергетического спектра водорода. На электродах с потенциалом осаждения -50 мв велика доля водорода, прочно связанного с поверхностью Pd, в то время, как для электродов с $\varphi_{\Gamma}^{oc} = +250$ мв почти весь водород присутствует в виде слабо связанной формы. Обозначенная на рисунке схема предварительной обработки проводилась с целью возможно полного удаления растворенного водорода.

С ростом скорости анодной развертки потенциала наблюдался сдвиг водородных максимумов в анодную сторону на обоих типах электролитических осадков Pd. Потенциалы водородных максимумов на анодной и катодной потенциодинамических кривых, соответственно, заметно различаются, причем разница в значениях существенно возрастает с увеличением скорости развертки. Эти результаты указывают на некоторую необратимость процессов, определяющих водородные пики. Но в настоящее время трудно сказать, связана ли эта необратимость со сравнительно малыми токами обмена $H_{адс}$ или эффект обусловлен замедленностью нонизации остатков растворенного водорода (α -фазы).

Каталитическая активность Pd электродов оценивалась с использованием в качестве модельной реакции электроокисления муравьиной кислоты. Стационарные поляризационные кривые электроокисления муравьиной кислоты в $1N H_2SO_4$ на электродах с различными потенциалами осаждения существенно различаются. Электроды с $\varphi_{\Gamma}^{oc} = -50$ мв примерно на порядок более активны электродов, осажденных при $+250$ мв. Можно предположить, что ускорение реакции связано со значительным увеличением доли адсорбционных центров с высокой энергией связи $H_{адс}$ на Pd осадках с $\varphi_{\Gamma}^{oc} < 0$.

Таким образом, Pd электроды, осажденные при различных потенциалах, отличаются как по способности к растворению водорода, так и по адсорбционным и каталитическим характеристикам.

С целью установления стабильности структур было проведено нагревание свежеосажденных при -50 и $+250$ мв электродов в $1N H_2SO_4$ ($80^\circ C$, $\varphi_{\Gamma} = 0,4$ в). Опыты показали, что форма потенциодинамической кривой электрода с $\varphi_{\Gamma}^{oc} = +250$ мв после нагре-

вация изменилась мало, в то время, как на электроде с $\varphi_r^{oc} = -50$ мВ наблюдалось сильное сокращение доли прочносвязанного $H_{адс}$, т.е. структура последних осадков является относительно нестабильной (рис.1, кривая 3).

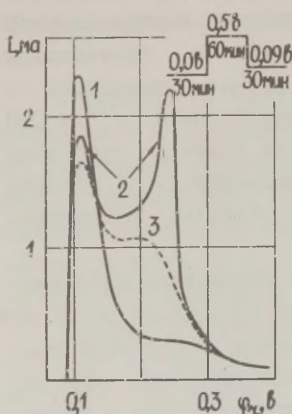


Рис.1.

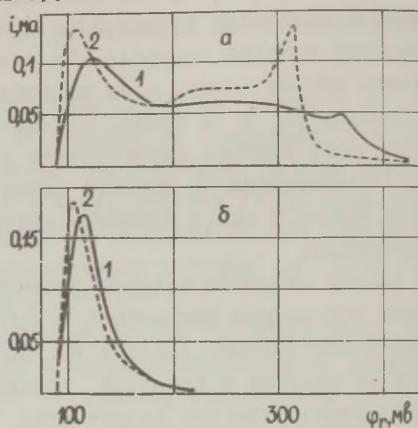


Рис.2.

Рис.1. Потенциодинамические кривые в 1 N H_2SO_4 Pd электродов, полученных при φ_r^{oc} : 1 - +250 мВ; 2,3 - -50 мВ.

1,2 - кривые для свежееосажденных электродов, 3 - после нагревания в 1 N H_2SO_4 при $80^\circ C$ и $\varphi_r = 0,4$ в в течение 4 час. Скорость развертки потенциала - 20 мВ/мин.

Рис.2. Потенциодинамические кривые Pd электродов, осажденных при -50 мВ (а) и +250 мВ (б). Кривые сняты в растворах: 1 - 0,14 N HF, 2 - 0,04 N H_2SO_4 . Скорость развертки потенциала - 20 мВ/мин.

На рис.2 приведены потенциодинамические кривые Pd электродов в растворах HF. Как следует из сравнения потенциодинамических кривых Pd электродов обоих типов в растворах 0,14 N HF и 0,04 N H_2SO_4 , близких по pH, области ионизации адсорбированного водорода на Pd так же, как и на Pt, Rh и Ir/8/, смещены в среде HF в анодную сторону по сравнению с H_2SO_4 . Кроме того, для электродов с $\varphi_r^{oc} = -50$ мВ в растворах HF имеет место уменьшение величины второго максимума и расширение его за счет ионизации части прочносвязанного водорода при больших φ_r . Аналогичное влияние аниона F^- на пик прочно связанного $H_{адс}$ наблюдалось в случае Pt электрода /8/. Эти эффекты указывают на увеличение энергии связи $H_{адс}$ с Pd в присутст-

нии фторид-анионов, что, очевидно, является следствием меньшей адсорбируемости анионов F^- по сравнению с SO_4^{2-} на Pd электроде. Такой порядок адсорбируемости F^- и SO_4^{2-} анионов на других металлах платиновой группы был установлен ранее [3,9], на Pd электроде измерения в HF проведены впервые.

Л и т е р а т у р а

1. А.И.Федорова, А.Н.Фрумкин, Ж.физ.химии, 27, 247 (1953).
2. М.И.Кулезнева, Н.А.Балапова, Электрохимия, 6, 1057 (1970).
3. И.Г.Шмачкова, А.Г.Кичеев, Н.В.Коровин, Электрохимия, II, 150 (1975).
4. N.Ible, G.Gutt, M.Weber, Electrochim.Acta, 18, 307 (1973).
5. Б.И.Подловченко, Р.П.Петухова, Электрохимия, 6, 198 (1970).
6. Б.И.Подловченко, Л.Алиуа, Электрохимия, 7, 1031 (1971).
7. Р.Х.Бурштейн, М.Р.Тарасевич, В.С.Вилинская, Электрохимия, 3, 349 (1967).
8. B.I.Podlovchenko, N.A.Epshtein, A.N.Frumkin, Electroanal. Chem., 53, 95 (1974).
9. Б.И.Подловченко, В.Ф.Стенин, А.Н.Фрумкин, Электрохимия, 8, 129 (1972).

КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ НА АКТИВНОМ ЦИНКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНО-ЦИНКАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Т.В.Птицына, И.А.Шолина, А.Л.Ротинян

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Исследование кинетики электродных процессов при ионизации металлов и восстановлении их ионов, протекающих в области низких температур, практически отсутствует. Между тем, изучение скоростей электродных реакций при низких температурах позволит получить новую информацию о возможных изменениях механизма и строения двойного электрического слоя с температурой.

Изучено поведение активного цинкового электрода в цинкато-щелочных электролитах в области низких температур.

Методика исследования заключалась в снятии поляризационных кривых при электролизе цинкато-щелочных электролитов с

различными концентрациями цинката (0,1–1,3 М) и свободной щелочи (3,5–10,3 М). Кривые снимались при температурах +20°, -5°, -15° и -20°C. Определяли также катодный и анодный выходы по току, которые оказались близки к 100 %.

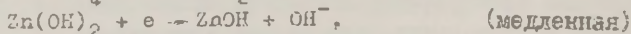
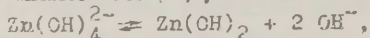
Опыты проводили в стеклянной ячейке с разделением катодного и анодного пространств фильтром Шотта. Рабочий электрод изготавливали из электролитного цинка и запрессовывали в тефлон. Поверхность электрода, равную 0,11 см² обрабатывали на тонкой наждачной бумаге и тщательно промывали.

В качестве вспомогательного электрода использовали платину. Электродом сравнения служил ртутно-окисный электрод, помещавшийся в рабочее пространство ячейки.

Растворы электролитов приготавливали на бидистилляте из едкого кали марки "осч." и окиси цинка марки "х.ч.". Концентрацию свободной щелочи рассчитывали по разности между общей щелочью, которую определяли титрованием серной кислотой с метил-оранжем, и щелочью, связанной с цинком в K₂Zn(OH)₄. Концентрацию цинка определяли титрованием трилоном Б с эриохромом черным. Поляризационные кривые снимались на потенциостате П-5827. Кривые воспроизводились два-три раза, расхождение данных не превышало 5 мВ.

Типичные гальваностатические поляризационные кривые, снятые на вращающемся дисковом электроде представлены на рис. 1 и 2, из которых видно, что, с поправкой на концентрационную поляризацию, кривые имеют четкие линейные участки, угловые коэффициенты которых равны 116–160 мВ для катодных и 36–33 мВ для анодных краев. В исследованном интервале температур (+20°–-20°C) скорость катодного восстановления цинка увеличивается с ростом концентрации цинката, скорость же анодного растворения металла остается постоянной (рис. 1). Увеличение концентрации свободной щелочи замедляет скорости электродных процессов (рис. 2). Как видно из графиков, понижение температуры до -20°C замедляет протекание процессов на электродах, но характер поведения цинкового электрода не меняется.

Полученные данные можно объяснить, если предположить, что строение двойного электрического слоя и коэффициенты переноса не меняются с температурой ($\alpha = \beta = 0,5$), а электрохимическая реакция, аналогично [1], состоит из следующих стадий:



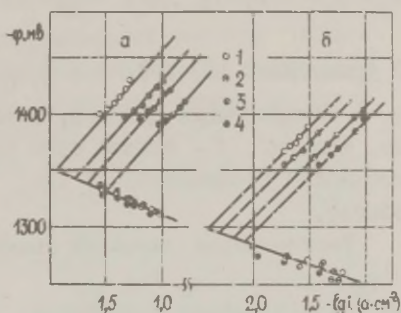
Согласно предложенной схеме скорость катодного и анодного процессов определяется соответствующими уравнениями:

$$i_k = k_k a_{Zn(OH)_4^{2-}} a_{OH^-}^{-2} \exp\left(-\frac{\alpha F \varphi_k}{RT}\right), \quad (1)$$

$$i_a = k_a a_{OH^-}^2 \exp\left(\frac{(1+\beta) F \varphi_a}{RT}\right). \quad (2)$$

Рис. I.

Прямолинейные участки гальваностатических катодных и анодных поляризационных кривых, снятых из цинкато-щелочных электролитов с концентрацией свободной щелочи 5,9 М и концентрацией цинката: I-0, II; 2-0,25; 3-0,35; 4-0,5 М. а) при $t=+20^\circ\text{C}$; б) при $t=-20^\circ\text{C}$.



Считая, что средние ионные коэффициенты активности в данных условиях можно рассчитать по уравнению Девиса, получаем следующие выражения для катодного и анодного потенциалов, тока обмена и равновесного потенциала:

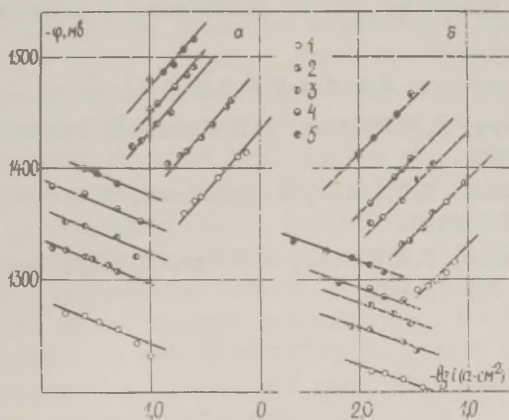


Рис. 2. Прямолинейные участки гальваностатических катодных и анодных поляризационных кривых, снятых из цинкато-щелочных электролитов с концентрацией цинката 0,5 М и концентрацией свободной щелочи: I - 3,5; 2 - 6,2; 3 - 7,6; 4 - 8,5; 5 - 10,3 М. а) при $t=+20^\circ\text{C}$; б) при $t=-20^\circ\text{C}$.

$$\varphi_k = - \frac{2,3RT}{\alpha F} \lg f(i) + \frac{2,3RT}{\alpha F} \lg c_1 - \frac{2,3RT}{\alpha F} \lg c_2^2 + \text{const}, \quad (3)$$

$$\varphi_a = \frac{2,3RT}{(1+\beta)F} \lg i_a - \frac{4,6RT}{(1+\beta)F} \left[\lg c_2 + 1,823 \cdot 10^6 (DT)^{-3/2} \cdot A \right], \quad (4)$$

$$\lg i_0 = \lg i_0 + 0,75 c_1 - \lg c_2 - 0,5 \cdot 1,823 \cdot 10^6 (DT)^{-3/2} \cdot A, \quad (5)$$

$$\varphi_p = \varphi_0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg 1,59 + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{c_1}{c_2} + \frac{2,3RT}{F} 1,823 \cdot 10^6 (DT)^{-3/2} A \quad (6)$$

В уравнениях (3)-(6) $A = \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,275 \cdot I$,

c_1 - концентрация цинката, моль/кг; c_2 - концентрация щелочи, моль/кг; I - ионная сила раствора, моль/кг; D - диэлектрическая проницаемость; $\lg i_0$ - логарифм стандартного тока обмена.

Рассчитанные значения производных $\partial \varphi_k / \partial \lg f(i)$; $\partial \varphi_a / \partial \lg i_a$; $\partial \varphi_k / \partial \lg c_1$; $\partial \varphi_a / \partial \lg a_{\text{OH}^-}$ совпадают с экспериментально установленными величинами.

Определены значения стандартного потенциала φ_0 и стандартного тока обмена при различных температурах. Величина температурного коэффициента для стандартного потенциала $d\varphi_0/dT$ равна 0,88 мВ/град, что близко по величине к значению, приведенному в работе /2/. Значение стандартного потенциала при +20°C, равное -1,200 в, согласуется с данными работ /1,3/

Л и т е р а т у р а

1. Е.М.Резина, А.Л.Ротенли, И.А.Пошина, Ж. прикл. химии, 46, 12, 2654 (1974).
2. A.J.Bethune, T.S.Licht, N.Swendeman, J.Electrochem.Soc., 106, 616 (1959).
3. Б.Н.Кабанов, Т.И.Попова, А.И.Оме, Я.Я.Кузавик, Электрохимия, 5, 974 (1969).

О ВЛИЯНИИ pH РАСТВОРА НА ФОРМУ КРИВЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ СУРЬЯНОГО ЭЛЕКТРОДА

Р.Я.Пуллеритс, М.Э.Молдау, В.Э.Паст

Тартуский государственный университет

Метод измерения кривых дифференциальной емкости (C, φ -кривых) применялся для определения потенциала нулевого заряда выглаженного при оплавлении сурьмяного электрода как в нейтральных, так и в кислых растворах /1/. Оказалось, что область потенциалов с двойнослойной емкостью сурьмы в кислом электролите сравнительно узка. В растворах солей измерение емкости C проводилось до высоких отрицательных зарядов поверхности, однако, при этом были обнаружены заметные различия в форме C, φ -кривых на сурьме, с одной стороны, и на идеально поляризуемой ртути, с другой /2/. Другими авторами найдено /3,4/, что кривые дифференциальной емкости механически обработанных и химически полированных электродов в растворах кислот имеют сложную форму, что значительно затрудняет выяснение природы дифференциальной емкости сурьмы.

В настоящей работе C, φ -кривые были измерены в широком интервале потенциалов при различной концентрации водородных ионов в растворах H_2SO_4 и K_2SO_4 . Измерения проводились на оплавленном в атмосфере водорода сурьмяном электроде (Су-000), обладающем совершенно гладкой поверхностью. Водород был тщательно очищен от влаги пропусканием его через спираль, находящуюся в жидком азоте. Методика изготовления электродов была описана ранее /5,6/. Определение емкости проводилось при комнатной температуре с помощью импедансного моста Р-568, а поддержание потенциала электрода в разбавленных растворах осуществлялось потенциостатом П-5827. Растворы готовились из дважды перегнанной серной кислоты и перекристаллизованной и прокаленной соли. Вода дополнительно очищалась на активированном угле.

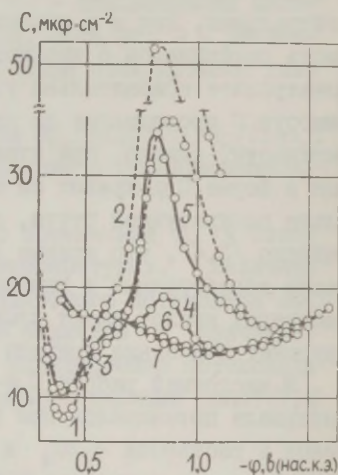
Потенциалы в данной работе выражены по отношению к потенциалу насыщенного каломельного электрода. Перед измерением электрод поляризовался в децинормальных растворах при потенциале $\varphi = -1,6$ в, а в разбавленных растворах кислоты при

потенциале $\varphi = -0,7$ в течение 30 минут с одновременным пропуском водорода через раствор.

На рис. I приведены C, φ -кривые сурьмяного электрода в разбавленных растворах H_2SO_4 , а также в растворе H_2SO_4 , содержащем K_2SO_4 . В согласии с ранее опубликованными данными [1], на C, φ -кривых имеется при потенциале $-0,4$ в четко выраженный минимум, обусловленный диффузностью двойного электрического слоя на сурьме. Из рис. I видно, что минимум не изменяется при повышении частоты переменного тока, но глубина минимума существенно зависит от концентрации раствора.

Рис. I.

Кривые дифференциальной емкости Sb -электрода в растворах H_2SO_4 (1 - 0,001; 2, 3 - 0,002 N) и в растворах 0,1 N $K_2SO_4 + x$ N H_2SO_4 (4 - $x=0,001$; 5, 6, 7 - $x=0,008$). Частота переменного тока 210 (кривые 1, 2, 4, 5), 1000 (6) и 2100 гц (3, 7).



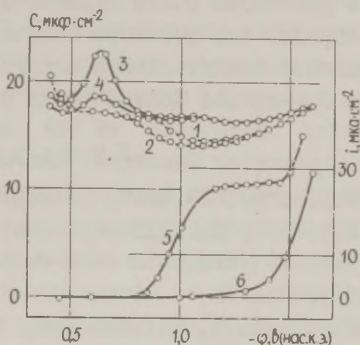
Возможности для исследования данным методом сурьмяного электрода в области положительных зарядов поверхности ограничены вследствие того, что равновесный потенциал окисления сурьмы лишь немного положительнее потенциала нулевого заряда (при $pH=3$ равновесный потенциал системы Sb/Sb_2O_3 равняется $-0,27$ в по нас.к.э. [7]).

На катодной ветви C, φ -кривой, измеренной в кислом растворе, имеется максимум, обусловленный протеканием на электроде фарадеевского процесса (рис. I и 2). Высота максимума существенно зависит от концентрации ионов водорода, а также от концентрации соли в растворе кислоты. Максимум понижается при повышении частоты переменного тока, а при частотах 1000-2100 гц максимум уже не наблюдается. Увеличение концентрации ионов водорода в растворе вызывает смещение потенциала максимума в сторону положительных значений φ .

Полученные данные можно объяснить, если принять, что при $\varphi = -0,80 - -0,85$ в на сурьмяном электроде начинается заметный разряд ионов водорода, которому соответствует измеренный фарадеевский ток (рис.2, кривая 5). Следует отметить, что указанный максимум емкости относится к той области потенциалов, в которой становится термодинамически возможным электрохимическое образование стибины /7/, но возникновение SbH_3 в результате разряда ионов водорода нельзя считать доказанным в рамках настоящей работы.

Рис.2.

Кривые дифференциальной емкости (1,2,3,4) и фарадеевского тока (5,6) на сурьме в растворах $0,1 \text{ N K}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (1,2,5) и $0,1 \text{ N K}_2\text{SO}_4$ (3,4,6). Частота переменного тока 210 (1, 3) и 2100 гц (2,4).



При достаточно низкой концентрации кислоты в растворе K_2SO_4 можно на сурьме измерять двойнослойные значения емкости при высоких катодных потенциалах до $-1,4$ в (рис.1). На катодной ветви C, φ -кривой сурьмы имеется характерный минимум емкостей двойного электрического слоя, который, как и в случае некоторых других электродов /5,8/, расположен на $0,6-0,7$ в отрицательнее потенциала нулевого заряда электрода. При переходе к нейтральным растворам наблюдается повышение C в области минимума и в результате этого величина C на катодных ветвях C, φ -кривых в широком интервале потенциалов от $-0,8$ до $-1,4$ в мало зависит от φ (рис.2, кривые 3 и 4). Обращает на себя внимание практическое отсутствие фарадеевского тока (рис.2, кривая 6) и частотной зависимости дифференциальной емкости сурьмы (кривые 3 и 4) в указанном интервале φ . Совпадение катодных ветвей C, φ -кривых, которое наблюдается при измерении дифференциальной емкости сурьмяного электрода в нейтральной среде /2,6/, но не наблюдается при тех же условиях в случае висмута и некоторых других твердых электродов /8,9/, требует дополнительного исследования.

Максимуму емкости при $\varphi = -0,6$ в, который имеется только в слегка подделоченных растворах K_2SO_4 (после предварительной катодной поляризации электрода рН раствора K_2SO_4 близок к 8,5), соответствует небольшой анодный ток (рис.2). В ходе длительной поляризации электрода при высоких отрицательных потенциалах рН раствора K_2SO_4 повышается, чему соответствует рост емкости при $\varphi = -0,6$ в. Наличие максимума указывает, по всей вероятности, на хемосорбцию некоторого количества кислорода (или ионов OH^-) на сурьмяном электроде при понижении катодного потенциала. Если на незаряженной поверхности сурьмы в растворах солей имеется определенное количество атомов кислорода, то, согласно полученным ранее данным [1,2], они не оказывают значительного влияния на потенциал и емкость минимума C, φ -кривой вблизи точки нулевого заряда.

Л и т е р а т у р а

1. М.Э.Хага, В.Э.Паст, Электрохимия, 5, 618 (1969).
2. М.Э.Хага, Канд.диссертация, Тарту, 1969.
3. Wu Hao-Tsing, Lin Chin-Cheng, Acta chim. sinica, 29, 95 (1963).
4. C.J.Bushard, M.A.Goulden, N.A.Hampson, R.J.Lathan, J.Electroanal. Chem., 30, 59 (1971).
5. У.Пальм, В.Паст, Р.Пуллеритс, Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып. 219, 63 (1968).
6. М.Хага, В.Паст, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 47 (1969).
7. A.L.Pitman, M.Pourbaix, N. de Zoubov, J.Electrochem.Soc., 104, 594 (1957).
8. К.В.Рыбалка, Д.И.Лейкис, Электрохимия, 3, 383 (1967).
9. К.Пальтс, У.Пальм, В.Паст, Р.Пуллеритс, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 57 (1969).

СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ГЛАДКОГО НИКЕЛЯ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ В ВОДОРОДНОЙ ОБЛАСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ

А.Г.Плещинников, Л.А.Буркальцева

Институт электрохимии АН СССР

Исследование состояния поверхности гладкого никеля в щелочных электролитах с помощью кривых заряжения затруднено вследствие перекрывания областей адсорбции водорода и кислорода, а также вследствие окисления водорода или щелочного металла, которые могут проникать в объем металла при катодной обработке /1,2/. Дополнительные осложнения вызываются замедленностью адсорбционных и электрохимических процессов, протекающих на поверхности никеля, что не позволяет использовать быстрые импульсные методы для получения результатов, относящихся к равновесным условиям. С другой стороны, проведение измерений на гладких электродах в строго равновесных условиях затруднено вследствие возможного влияния примесей и постепенного окисления поверхности никеля. С целью преодоления указанных трудностей нами предложено для исследования гладких никелевых электродов использовать метод экстраполяции измеряемых значений на нулевое значение скорости задаваемых параметров — тока i или скорости развертки потенциала /3/.

В работе использовался никелевый электрод в виде проволоки чистотой 99,99 %. Исследования проводились в 0,1 N КОН марки "ос.ч." Раствор готовился на дважды дистиллированной воде и дополнительно очищался адсорбцией на платиновой сетке.

Методом потенциодинамических импульсов в работе /3/ было показано, что пик на анодной кривой заряжения гладкого никеля, снятой в растворе 0,1 N КОН после катодной поляризации не может быть обусловлен, как это предполагалось ранее /4/, адсорбцией кислорода. Таким образом, этот пик связан с ионизацией растворенного в металле водорода или внедренного атома калия. Исходя из общих соображений о закономерностях адсорбции водорода и внедрения щелочного металла можно утверждать, что характер зависимости концентрации внедряемого щелочного металла от потенциала ϕ не должен претерпевать существенных изменений в области равновесного водородного потенциала. В то же время количество растворенного водорода

должно резко возрастать при сдвиге потенциала в область более отрицательную, чем потенциал равновесного водородного электрода. На рис.1 приведена зависимость количества электричества ΔQ , полученного интегрированием i, φ -кривых в интервале потенциалов 20–200 мВ, от потенциала выдержки $\varphi_{\text{выд}}$. Потенциал измерен относительно обратимого водородного электрода в том же растворе; время выдержки 3 мин; скорость развертки потенциала 3,7 мВ/сек. Как видно из рисунка, резкий подъем наблюдается в области потенциалов, отрицательнее потенциала обратимого водородного электрода в том же растворе. Данные, приведенные на рис.1, указывают на адсорбцию водорода, как на более вероятную возможность. Этот вопрос, однако, требует дальнейшего уточнения.

Большой интерес представляет изучение состояния поверхности никеля после его частичного окисления при различных анодных потенциалах φ_A . В настоящей работе окисление производилось при заданном потенциале в течение 5 минут, после чего электрод восстанавливался при $\varphi = 0,0$ в до постоянного значения тока. Время восстановления при $\varphi_A \leq 0,2$ в не превышало 1–2 сек. При $\varphi_A > 0,2$ в время восстановления постепенно возрастало и составляло при $\varphi_A = 1,5$ в около 30 минут. Далее снималась анодная i, φ -кривая со скоростью развертки потенциала ~ 15 мВ/сек до потенциала 200 мВ. Поляризационные кривые, полученные указанным образом, приведены на рис.2 (кривые 1–8).

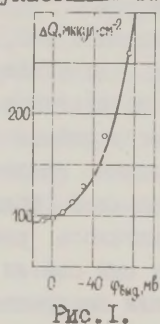


Рис.1.

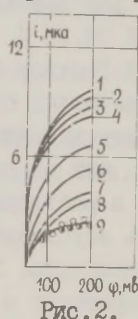


Рис.2.

Рис.1. Зависимость ΔQ от $\varphi_{\text{выд}}$.

Рис.2. i, φ -кривые после выдержки электрода при потенциале φ_A : 1 – 50; 2 – 200; 3 – 400; 4 – 600; 5 – 800; 6 – 1000; 7 – 1200; 8 – 1500 мВ; 9 – i, φ -кривая в расчете на единицу истинной поверхности для электродов 1 и 8.

Как видно из рисунка, выдержка при $\varphi_A < 0,2$ в не приводит

к заметному необратимому окислению поверхности никеля. Этот результат подтверждает выводы работ /3,5/, согласно которым до $\varphi < 0,2$ в на поверхности никеля практически отсутствует адсорбированный кислород. Выдержка при более окисных потенциалах приводит к снижению тока на i, φ -кривой, что особенно заметно при $\varphi_A > 0,6$ в. Если построить i, φ -кривую в расчете на единицу истинной поверхности, определенной по методу работы /3/, то полученные при этом поляризационные кривые совпадут (рис.2, кривая 9). Эти данные указывают на то, что неоднородность поверхности никелевого электрода не носит географический характер, т.е. окисление эквивалентно простой блокировке части поверхности и не изменяет характера неоднородности. Это можно объяснить тем, что связь адсорбированного кислорода с поверхностью не имеет дипольного характера. Как было показано в работе /3/, присутствие диполей растворителя (воды) на поверхности никелевого электрода приводит к снижению фактора неоднородности в два раза.

Л и т е р а т у р а

1. Z.Szklarska-Smialowska, M.Smialowski, J.Electrochem.Soc., 110, 444 (1963).
2. Н.А.Балашова, Н.Т.Горохова, М.И.Кулезнева, Пятое Всесоюзное совещание по электрохимии, II, Тезисы докладов, М., 1974, с.184.
3. А.Г.Пшеничников, Р.Х.Бурштейн, В.Д.Ковалевская, Л.А.Буркальцева, Каталитические реакции в жидкой фазе. Материалы IV всесоюзной конференции, Алма-Ата, 1974, II, с.441.
4. J.Weininger, M.Breiter, J.Electrochem. Soc., 110, 484 (1963); 111, 707 (1964).
5. З.И.Кудрявцева, В.А.Опеккин, Н.А.Жучкова, Е.И.Хрущева, Н.А.Шумилова, Электрохимия (в печати).

ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ИЗ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

З.А.Ротенберг, И.К.Ансопе, Ю.А.Прищепа
Г.Я.Слайдаць, Ю.В.Плесков

Институт электрохимии АН СССР
Латвийский государственный университет им. П.Стучки

Интенсивное исследование строения двойного электрического слоя и кинетики электродных процессов на твердых электродах, характерное для последних лет развития теоретической электрохимии, требует разработки принципиально новых методов исследования. Среди новых подходов к исследованию межфазной границы металл/раствор электролита видное место занимает метод фотоэлектронной эмиссии /1/. Возможность ее применения в исследовании структуры диффузного двойного слоя основана на том, что эмиттированные в раствор фотоэлектроны не могут проникнуть сквозь потенциальный барьер, если их де Бройлевская длина волны меньше толщины двойного слоя. Кроме того, электрическое поле диффузного слоя сказывается на других стадиях суммарного фотопроцесса, сопровождающих эмиссию, и, в частности, на движении гидратированных электронов из глубины раствора к поверхности металла.

Образующиеся в результате взаимодействия эмиттированных в раствор электронов с акцепторами вблизи поверхности электрода свободные радикалы принимают участие в электродных реакциях, скорость которых в некоторых случаях удается довести до предельных значений (безактивационные процессы). В данном случае фотоэмиссия выступает, с одной стороны, как источник реагирующих частиц (возникающих на весьма близком расстоянии от поверхности электрода, так что их транспорт к поверхности значительно облегчен), а, с другой, как прецизионный метод измерения кинетических характеристик электрохимического превращения свободных радикалов.

1. Фотоэмиссия из твердых металлов, слабо адсорбирующих водород

Количественные исследования фотоэмиссии мы проводили главным образом на твердых металлах, слабо адсорбирующих во-

дород, которые в сравнительно широкой области потенциалов практически ведут себя как идеально поляризуемые электроды. Измерение фотоэмиссионных токов в растворах с разной концентрацией постороннего электролита, но при постоянной концентрации акцептора электронов, позволяет определить (в отсутствие специфической адсорбции) потенциал нулевого заряда. В качестве примера на рис. 1а приведены экспериментальные данные для сурьмяного электрода. С ростом концентрации электролита фототок при отрицательных потенциалах снижается, а при положительных возрастает. Влияние концентрации постороннего электролита связано с изменением величины ψ' -потенциала, а следовательно, и миграции гидратированных электронов в поле диффузного слоя. В точке нулевого заряда, когда $\psi' = 0$, кривые фототока для разных концентраций электролита пересекаются. Таким путем были измерены потенциалы нулевого заряда $\varphi_E = 0$ ртути, свинца, висмута, индия, кадмия и сурьмы, значения которых находятся в количественном согласии с данными, полученными другими методами (таблица).

Таблица

Метод определения $\varphi_E = 0$ *	Металл	Hg	Pb	Bi	In	Sb
По фотоэмиссии		-0,43	-0,85	-0,63	-0,9	-0,4
По емкости двойного слоя		-0,43	-0,81	-0,64	-0,9	-0,4

*) Значения $\varphi_E = 0$ даны относительно насыщенного каломельного электрода.

Специфическая адсорбция ионов и молекул, задавая знак и величину ψ' -потенциала, влияет на фототок. При адсорбции ионов I^- , например, пересечение двух кривых фототока для разных концентраций электролита происходит при потенциале отрицательнее точки нулевого заряда (рис. 1б).

При высоких степенях заполнения, в частности, при адсорбции катиона тетрабутиламмония (ТБА), влияние адсорбата не сводится только к изменению ψ' -потенциала, но объясняется и другими эффектами (экранировка поверхности, изменение концентрации электронов в приповерхностном слое металла, см. ниже).

В разбавленных электролитах при отрицательных зарядах поверхности поле диффузного двойного слоя настолько эффективно

препятствует проникновению гидратированных электронов к поверхности металла, что фототок достигает значения, близкого к эмиссионному току. В этом случае ψ' -потенциал влияет лишь на сам акт эмиссии. Сопоставление фототоков в таких разбавленных растворах с фототоками в концентрированных (когда также фототок равен току эмиссии за счет высокой концентрации

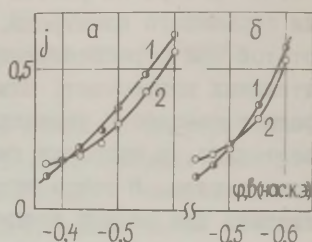
Рис. 1.

j, φ -зависимости в растворах:

а) 1 - 0,0001 М KNO_3 ; 2 - 0,001 М $\text{KNO}_3 + 0,01$ М KF .

б) 1 - 0,001 М KNO_3 ; 2 - 0,001 М $\text{KNO}_3 + 0,01$ М KI .

(На рис. 1-3 фототок - в относительных единицах).

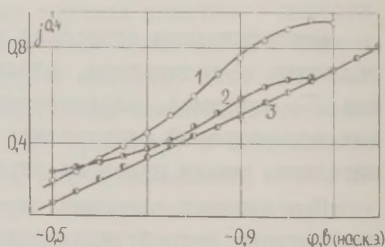


акцептора) позволяет определить величину ψ' -потенциала. Найденная экспериментально зависимость ψ' -потенциала от концентрации электролита находится в количественном согласии с теорией Гуи-Чапмена.

Исследования, выполненные на ртутном, висмутовом и сурьмяном электродах при фотоэмиссии в растворы, содержащие ионы водорода, привели к обнаружению безактивационных электродных процессов с участием атомарного водорода [2]. На рис. 2 приведены зависимости фототока j от потенциала φ , построенные в координатах $j^{0,4}, \varphi$ для сурьмяного электрода. Как видно из рисунка, для подкисленных растворов KCl и KI фототок изменяется с потенциалом сложным образом. При адсорбции на сурьме

Рис. 2.

Зависимости $j^{0,4}, \varphi$ в растворах: 1 - 0,5 М $\text{KCl} + 0,01$ М HCl ; 2 - 0,25 М $\text{KI} + 0,03$ М HCl ; 3 - 0,5 М $\text{KCl} + 0,01$ М $\text{HCl} + 0,001$ М ТБА Br .



катиона ТБА во всем исследованном диапазоне потенциалов имеет место линейная зависимость между $j^{0,4}$ и φ . Аномальная j, φ -зависимость в отсутствие ТБА связана с окислением на электроде атомарного водорода, скорость которого при достаточно

положительных потенциалах становится соизмеримой со скоростью сопряженной реакции электрохимической десорбции. При потенциалах положительнее $-0,6$ в (KCl) и $-0,7$ в (KI) реакция ионизации атомов H становится безактивационной. Что касается реакции электрохимической десорбции, то она является безактивационной во всей исследованной области потенциалов. Катион ТБА за счет изменения ψ' -потенциала в положительную сторону резко тормозит реакцию ионизации, и поэтому удаление атомарного водорода из раствора происходит главным образом по реакции электрохимической десорбции. Следует особенно отметить, что потенциал, при котором наступает безактивационная ионизация атомов H, близко совпадает с потенциалом точки перегиба на поляризационной кривой выделения водорода на сурьмяном электроде /3/. Это дает основание полагать, что наблюдаемый в работе /3/ перегиб связан с переходом от обычного разряда ионов водорода к безбарьерному, что качественно подтверждается величинами наклонов двух участков поляризационной кривой.

2. Особенности фотоэлектронной эмиссии из платинового электрода

У платины, в отличие от рассмотренных выше так называемых "ртутеподобных" металлов, ярко выражена способность к хемосорбции водорода, что может быть исследовано методом фотоэлектронной эмиссии. На рис.3 приведена зависимость фототока j от потенциала, полученная на платине в $0,2$ М растворе КОН с H_2O в качестве акцептора гидратированных электронов (кривая 1). На кривой фототока имеют место максимум и минимум, а также область гистерезиса. Спад фототока, по всей видимости, связан с адсорбцией на платине водорода, посадка которого, как следует из потенциодинамических измерений /4/, начинается в щелочном растворе приблизительно при $-0,5$ в (нас.к.э.). Наблюдаемое влияние ионов I^- (кривая 2) можно объяснить вытеснением адсорбированного водорода с поверхности ионами иода. Эта точка зрения согласуется с данными /5/, которые в свою очередь объясняются в предположении об электроно-акцепторной природе адсорбированного водорода. Можно полагать, что при адсорбции водорода приповерхностный слой металла обедняется электронами, поэтому ток фотэмиссии падает. Такой же эффект, видимо, имеет место и при адсорбции кислорода. Поэтому увеличение фототока в присутствии ионов I^- в "кислородной" области потенциалов (рис.3) можно истолковать вытеснением иодом

адсорбированного кислорода. При отрицательных потенциалах и больших заполнениях состояние адсорбированного водорода на поверхности, в принципе, меняется. В частности, атомы водорода могут проникать в глубь металла /6/. При этом фототок вновь возрастает, и появляется гистерезис.

3. Влияние адсорбции водорода на скорость электро-восстановления закиси азота на платине

Закись азота может электровосстанавливаться на некоторых металлах (например, на индии, кадмии, свинце, но не на ртути). Тот факт, что скорость восстановления N_2O существенно зависит от природы металла, указывает на протекание этой реакции через адсорбционную стадию. Поэтому можно ожидать, что на платине адсорбированные водород и кислород будут заметно сказываться на кинетике этого процесса.

Потенциодинамические кривые восстановления N_2O на платине в кислом и щелочном растворах приведены на рис.4. В обоих

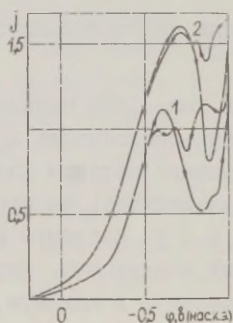


Рис.3.

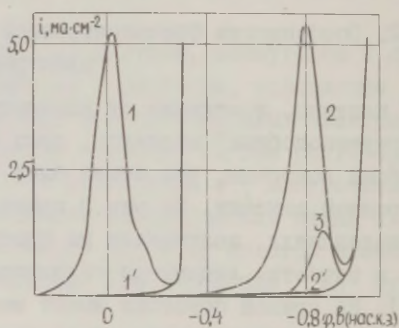


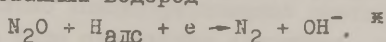
Рис.4.

Рис.3. Кривые фототок-потенциал на платиновом электроде: 1 - 0,2 М КОН + N_2O ; 2 - 0,2 М КОН + 0,02 М КІ + N_2O .

Рис.4. Электровосстановление на платине закиси азота: 1 - 0,1 М H_2SO_4 + N_2O (1' - тот же раствор без N_2O); 2 - 0,2 М КОН + N_2O (2' - без N_2O); 3 - 0,25 М КОН + 0,02 М КІ + N_2O .

случаях ток i проходит через максимум, который на других металлах (РЬ, Іп, Сd) не наблюдается. В кислом растворе восстановление N_2O начинается значительно раньше, чем в щелочном. Кроме того, на кинетику восстановления оказывает влияние состояние окисленности платины и адсорбция поверхностно-актив-

ных веществ. Адсорбция ионов Γ^- , как следует из рис.4, резко тормозит реакцию при потенциалах положительнее $-0,9$ в (в щелочной среде) и несколько ускоряет ее при более отрицательных φ . Потенциал, при котором становится заметным электровосстановление закиси азота на платине, практически совпадает с потенциалом начала адсорбции водорода. Это позволяет предположить, что в реакции электровосстановления принимает участие адсорбированный водород



Такой путь, как показывают оценки, более выгоден термодинамически, чем электровосстановление N_2O с участием молекул воды /7/.

Катодный ток проходит через максимум вследствие роста при катодной поляризации адсорбции водорода, который при сравнительно высоких степенях заполнения вытесняет молекулы N_2O с поверхности металла. Последние не могут восстанавливаться непосредственно из раствора ^{жж}. При таком механизме действия адсорбированного водорода становится понятным двойственное влияние на кинетику процесса ионов пода. С одной стороны, адсорбированный иод вытесняет с поверхности платины молекулы N_2O (что приводит к снижению тока) и, с другой, снижает адсорбцию водорода (возрастание тока).

^{ж)} В случае щелочного раствора, где "кислородная" и водородная области адсорбции перекрываются, начало восстановления N_2O совпадает с потенциалом, когда поверхность освобождается от адсорбированного кислорода. В связи с этим можно было бы полагать, что для восстановления N_2O присутствие адсорбированного водорода необязательно, а необходима лишь свободная от кислорода поверхность. Этому, однако, противоречат данные в кислом растворе, где поверхность освобождается от адсорбированного кислорода при более положительных потенциалах, чем потенциал посадки водорода и начала восстановления N_2O .

^{жж)} Кинетика электровосстановления N_2O непосредственно из раствора в первом приближении не должна зависеть от природы металла, что противоречит опытным данным.

Л и т е р а т у р а

1. А.М.Бродский, Ю.Я.Гуревич, Ю.В.Плесков, З.А.Ротенберг, Современная фотоэлектрохимия. Фотоэмиссионные явления, М., Изд-во "Наука", 1974.
 2. Z.A.Rotenberg, Yu.A.Prishchepa, Yu.V.Pleskov, J. Electroanal. Chem., 56, 345 (1974).
 3. К.Дуннинг, В.Паст, Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып. 235, 35 (1969).
 4. M.W.Breiter, Ann.New York Acad.Sci., 101, 709 (1963).
 5. Ю.М.Максимов, О.А.Петрий, Электрохимия, 10, 1548 (1974).
 6. S.Schuldiner, T.B.Werner, J.Electrochem.Soc., 112, 212 (1965).
 7. K.E.Johnson, D.T.Sawyer, J.Electroanal. Chem., 49, 95 (1974).
-

ПОТЕНЦИАЛ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ЖЕЛЕЗА

Л.Е.Рыбалка, Д.И.Лейкис

Институт электрохимии АН СССР

В настоящей работе сделана попытка определить потенциал нулевого заряда железа методом измерения дифференциальной емкости двойного электрического слоя. При использовании таких измерений для определения потенциала нулевого заряда металлов, адсорбирующих водород, возникают трудности, связанные, в первую очередь, с необходимостью создания условий, в которых эти металлы обладали бы достаточно хорошей поляризуемостью, пренебрежимо малой скоростью адсорбции посторонних веществ и имели однородную и гладкую поверхность. Только в этих условиях могут выполняться необходимые критерии применимости измерений дифференциальной емкости для определения потенциала нулевого заряда.

Этими критериями являются независимость емкостной составляющей импеданса от частоты, углубление минимума на кривых дифференциальной емкости в разбавленных растворах электролитов при уменьшении концентрации и его исчезновение в достаточно концентрированных растворах /1/. Соответствие результатов измерений указанным критериям показывает, что минимум емкости на C, φ -кривых, снятых в разбавленных растворах элек-

тролитов, отражает изменение диффузности двойного электрического слоя с потенциалом, а потенциал минимума (в поверхностно-неактивных симметричных электролитах) является потенциалом нулевого заряда.

Ранее /2-5/ проводились измерения дифференциальной емкости на железном электроде в растворах H_2SO_4 , HCl и $NaClO_4$ различных концентраций. Однако не наблюдалось закономерное углубление минимума при разбавлении раствора и его исчезновение в сравнительно концентрированных растворах, в результате чего нельзя было однозначно заключить, что минимум отражает изменение диффузности двойного слоя, и что, следовательно, потенциал минимума может быть отождествлен с потенциалом нулевого заряда железа.

Как было показано /6/, на металлах, плохо адсорбирующих водород, на гладкой и хорошо восстановленной поверхности, в условиях хорошей поляризуемости, удается измерить зависимость диффузности двойного электрического слоя от потенциала и концентрации электролита и, таким образом, определить потенциал нулевого заряда.

Учитывая опыт проведения измерений п.н.з. упомянутых выше металлов, основное внимание уделялось предварительной подготовке поверхности железа - выглаживанию и освобождению от окислов.

В работе использовалось железо, полученное из карбовильного железа, переплавленного в вакуумной высокочастотной печи и подвергнутого многократному бестигельному электронно-лучевому зонному плавлению /7/ *.

Электроды в виде цилиндров диаметром 0,22-0,25 см и длиной 1 см запрессовывались в тефлоновые держатели /8/.

Перед введением в ячейку электрод обезжиривали в теплой концентрированной серной кислоте, промывали, затем протравливали в серной кислоте концентрации 1:1.

После тщательной промывки электрод анодно полировали в смеси 1:1 концентрированной азотной кислоты и уксусного ангидрида /9/. Указанные в /9/ режим полировки и материал катода в нашем случае не дали положительных результатов, поэтому нами был применен катод из нержавеющей стали и ток поляризации сильно увеличен (до 15 а/см^2). Во время поли-

*) Это железо нам было любезно предоставлено авторами работы /7/, которым мы выражаем глубокую благодарность.

ровки, которая длится около 5 сек, полировочный раствор размешивался магнитной мешалкой. После многократной промывки бидистиллятом электрод помещался в измерительную ячейку и поляризовался катодно при $\varphi = -0,7$ в (н.в.э.) в растворе 0,03 N H_2SO_4 в течение 1 часа при непрерывном насыщении раствора водородом. Для получения поверхности свободной от окислов, не прерывая поляризации, производилась замена электролита в измерительной ячейке - раствор H_2SO_4 заменялся раствором сульфата натрия соответствующей концентрации, предварительно насыщенным водородом. Сравнительные измерения в растворах разных концентраций проводились на одном и том же электроде путем замены раствора описанным методом.

Следует отметить, что в процессе измерений потенциал электрода не должен достигать значений положительнее $-0,55$ в (н.в.э.). Положительнее этого значения происходит необратимая пассивация электрода и воспроизвести первоначальную C, φ -кривую не удастся даже после сильного катодного восстановления электрода. Необходимы новая полировка и поляризация в кислоте.

На рис.1 приведены кривые дифференциальной емкости полированного железного электрода, полученные в 0,0013, 0,01 и 0,2 N растворах сульфата натрия, подкисленных серной кислотой до $pH=3,5$. Как видно из рис.1, при частотах 210 и 1010 гц на C, φ -кривых наблюдается минимум, углубляющийся с разбавлением и отсутствующий в 0,2 N Na_2SO_4 .

Область хорошей поляризуемости полированного железного электрода составляет $\sim 0,5$ в. В концентрированных растворах она сужается из-за сдвига стационарного потенциала в катодную сторону. Изменение реактивной составляющей импеданса в указанном интервале частот в области хорошей поляризуемости, при потенциалах вблизи минимума, не превышает 5 %, при этом активная составляющая импеданса остается без изменения. Это позволяет считать, что изменение реактивной составляющей импеданса отражает изменение емкости двойного электрического слоя с потенциалом. В некоторых случаях (рис. 2, кривая I) удавалось провести измерения до более отрицательных потенциалов - электрод оставался сравнительно хорошо поляризуемым в более широкой области (рис.2, кривая I'). Большей же частью получались кривые типа 2 и 3 рис.2. Небольшое смещение минимума на C, φ -кривых сопровождается изменением поляризационной характеристики.

В 0,01 N растворе хлористого калия минимум менее глубокий, чем в 0,01 N растворе сульфата натрия, а при концентрации 0,08 N KCl кривая круто поднимается вверх.

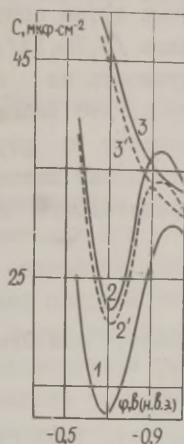


Рис. 1.

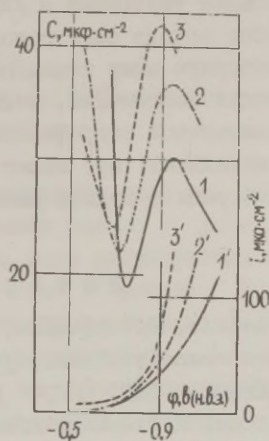


Рис. 2.

Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости полированного железного электрода в растворах Na_2SO_4 концентрации: 1 – $1,3 \cdot 10^{-3}$, 2, 2' – 10^{-2} ; 3, 3' – $2 \cdot 10^{-1}$ N, подкисленных H_2SO_4 (pH=3,5); $f = 210$ гц (1–3) и $f = 1010$ гц (2', 3').

Рис. 2. 1–3 – C, φ кривые; 1'–3' – поляризационные кривые в 10^{-2} N растворе Na_2SO_4 , полученные в различных опытах (pH = 3,5); $f = 210$ гц.

Полученные данные дают возможность заключить, что минимум, наблюдающийся на C, φ-кривых в разбавленных растворах, отражает изменение диффузности двойного электрического слоя, а потенциал минимума (с приблизительным учетом асимметрии электролита) можно считать соответствующим потенциалу нулевого заряда. Согласно сказанному, потенциал нулевого заряда железа равен $-0,7 \pm 0,05$ в (н.в.э.).

Измерения в присутствии поверхностно-активных веществ (н-амеолового спирта, н-гексилового спирта, циклогексанола и дифениламина) проводились в 0,01 N растворе Na_2SO_4 , в связи с тем, что, как уже указывалось, область хорошей поляризуемости в концентрированных растворах сужена. Появление минимума в присутствии исследованных органических веществ в недостаточно разбавленных растворах свидетельствует о повыше-

ной поверхностной активности данных соединений в исследуемой области потенциалов на железе по сравнению с ртутеподобными металлами.

Определенное нами значение п.н.з. находится значительно отрицательнее указанных в /2/ и вычисленных путем сопоставления работ выхода электронов ряда металлов /3,10,11/. Учитывая указанную выше пониженную адсорбируемость на железе органических соединений, можно предположить, что железо обладает повышенной гидрофильностью по сравнению с ртутеподобными металлами; это может обуславливать сдвиг потенциала нулевого заряда в водных растворах в отрицательную сторону /12/.

Л и т е р а т у р а

1. D.I.Leikis, K.V.Rybalka, E.S.Sevastyanov, A.N.Frumkin, J.Electroanal. Chem., 46, 161 (1973).
2. Э.О.Аязян, ДАН СССР, 100, 473 (1955).
3. W.Lorenz, H.Fischer, Electrochim.Acta, 11, 1597 (1966).
4. W.Lorenz, K.Sarropoulos, H.Fischer, Electrochim. Acta, 14, 179 (1969).
5. N.Vaidyanathan, N.Hackerman, Electrochim.Acta, 16, 2193 (1971).
6. Д.И.Лейкис, К.В.Рыбалка, Э.С.Севастьянов, сб."Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии", М., Изд-во "Наука", 1972, с. 5.
7. В.И.Шкрыев, Д.С.Каменецкая, И.Б.Пилецкая, В.В.Гладылин, МХТОМ, № 12, 3 (1974).
8. Б.Я.Бартенев, Э.С.Севастьянов, Д.И.Лейкис, Электрохимия, 4, 745 (1968).
9. H.I.Merchant, J.Iron and Steel Inst., 155, 179 (1947).
10. М.И.Антропов, Укр.хим.журн., 29, 555 (1963).
11. S.Travatti, J.Electroanal. Chem., 33, 351 (1971).
12. A.Frumkin, B.Damaskin, N.Grigoryev, I.Bagotskaya, Electrochim.Acta, 19, 69 (1974).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ В СИСТЕМЕ ФОРМАМИД-N-МЕТИЛФОРМАМИД-0,1 М LiCl

Р.Р. Салем

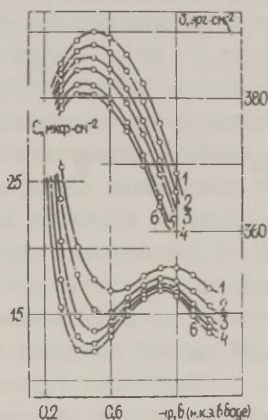
Московский химико-технологический институт
им. Д.И. Менделеева

Исследование двойного электрического слоя в смешанных растворителях при постепенной замене одного растворителя другим позволяет наглядно выявить роль растворителя в формировании плотной части двойного слоя и вывести количественные связи поверхностного натяжения и емкости с адсорбцией растворителя на поверхности электрода.

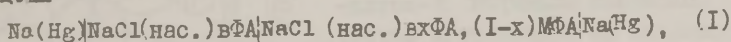
В работе представлены данные по дифференциальной емкости двойного слоя, пограничного натяжения раствор-ртуть (6) и поверхностного натяжения раствор-воздух (рис. I и таблица).

Рис. I.

Электрокапиллярные и C, φ -кривые растворов 0,1 М LiCl:I - 100 % ФА; 2 - 20; 3 - 40; 4 - 60; 5 - 80; 6 - 100 % МФА.



Электрокапиллярные кривые и кривые дифференциальной емкости сдвинуты в положительную сторону на величины E_j , которые были получены в отдельном эксперименте при исследовании цинка



где ФА обозначает формамид, МФА - N-метилформамид.

Адсорбция молекул растворителя Γ_i определялась по $\Gamma_{\text{исб}} - \Gamma_i$

$$d\sigma = -RT \sum \Gamma_i d \ln a_i. \quad (2)$$

Входящие в уравнение активности a_1 были заменены концентрациями, т.к. экспериментальные данные по пограничному и поверхностному натяжениям отличаются от уравнения Шинковского /2/ не более, чем на 3 %.

Наиболее вероятная ориентация молекул амидов на поверхности ртути положительным концом (рис.2). Приняв такую ориентацию, довольно легко объяснить все особенности поведения амидов.

Таблица

% объем.	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
E_j , мв	0	5	8	13	18	22	26	32	37	46	59
$\sigma_{р-р/воздух}$	582	555	537		492	47	457	447	43	415	398
$\Gamma \cdot 10^6$, м/см	0	0,46	0,79		1,61		2,0		2,14		2,20

1. Сдвиг электрокапиллярного максимума в положительную сторону объясняется уменьшением количества ориентированных диполей на поверхности ртути. Расчет по уравнению Пуассона

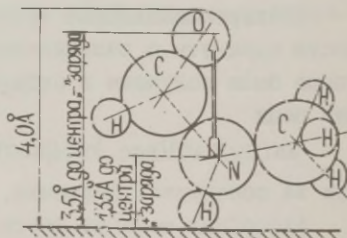
$$\Delta\varphi = \frac{4\pi\rho}{\epsilon} = \frac{4\pi\Gamma_1\mu_{эф}}{\epsilon} \quad (3)$$

показывает, что при значениях дипольного момента $\mu_{ФА}=3,37$ Д $\mu_{МФА}=3,62$ Д; диэлектрической постоянной $\epsilon_{ФА}=10$, $\epsilon_{МФА}=6,45$ сдвиг потенциала электрокапиллярного максимума равен 129 мв. (эксперимент, с учетом $E_j=59$ мв, дает $\Delta\varphi=109$ мв).

2. Возникновение горба в области отрицательных потенциалов объясняется тем, что связь N-H ($\mu=1,31$ Д) /3/ поляризуется, вклад дипольного момента связи N-H уменьшается, общий дипольный момент молекулы увеличивается, что ведет к увеличению ϵ . Ориентация групп CH_3 не смогла бы дать такое увеличение ϵ в емкости, и кроме того, наблюдалось бы возникнове-

Рис.2.

Положение молекулы N-метил-формамида на поверхности ртути.



ние водородной связи, как это имеет место в случае формамида, дипольный момент которого равен 3,37 д, в отличие от диполь-

ного момента остальных амидов, у которых внутримолекулярная водородная связь отсутствует ($\mu=3,8$ Д).

В случае ДМФ и ДМА горбов не наблюдается, т.к. $\mu_{C-N}=0,5$ Д, поляризация которой не влечет за собой заметного увеличения ϵ . Увеличение заряда до -10 мккл/см² и более ведет к появлению гиперполяризуемости и диэлектрическому насыщению /4/, в результате чего емкость уменьшается.

3. Объяснение возникновения горба /5/ за счет водородной связи не состоятельно, т.к. поляризуемость водородной связи на два порядка выше обычной электронной поляризуемости /6/, что вызвало бы резкое изменение емкости даже при малых зарядах, чего не наблюдается в действительности. Сопоставление экспериментальных данных с расчетом высоты горба, согласно приведенным выше представлениям, может быть представлено в виде

$$\epsilon_{\text{горб}}/\epsilon_{\text{min}} = \mu_{\text{горб}}^2/\mu_{\text{min}}^2 = C_{\text{горб}}/C_{\text{min}} \quad (4)$$

Увеличение дипольного момента за счет внешнего поля можно выразить через поляризуемость $\Delta\mu = \alpha \cdot E = \alpha \cdot 4\pi p/\epsilon$.

Отношение дипольных моментов в области горба к таковому в области минимума C, ϕ -кривой в точности равно отношению емкостей плотной части двойного слоя. Вследствие того, что поляризуемость МФА выше поляризуемости ФА, это отношение также увеличивается и возрастает величина горба.

Расчет диэлектрической постоянной двойного слоя может быть произведен, исходя из рассмотрения поляризуемости растворителя в области нулевого заряда. Здесь имеется в виду, что специфическая адсорбция ионов отсутствует и плотная часть двойного слоя организована только из молекул растворителя. В этом случае

$$\bar{p} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \cdot \bar{E} = \alpha \cdot N \cdot \bar{F}, \quad (5)$$

где \bar{F} — внутреннее поле /7/. Подставляя в (5) величины α и \bar{F} , а затем дифференцируя и проводя соответствующие преобразования /8/ получаем, что

$$\frac{3}{(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)} \cdot d\epsilon = d \sum \Gamma_i / \sum \Gamma_i \quad (6)$$

После интегрирования (6) в пределах ϵ_0 и Γ_0 от чистого растворителя до ϵ_x и Γ_x смеси состава x имеем

$$\frac{\epsilon_x - 1}{\epsilon_x + 2} = \frac{\sum \Gamma_i}{\Gamma_0} \cdot \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} \quad (7)$$

Используя это уравнение были получены величины диэлектрических постоянных для смесей и чистого МФА. Если допустить, что $\epsilon_{\text{ФД}}=10$ и равна высокочастотной ϵ_{∞} /8,9/, то $\epsilon_{\text{МФА}}=6,45$.

Л и т е р а т у р а

1. Дж.В.Гиббс, Термодинамические работы, Изд-во "Гостеортехиздат", М.-Л., 1950.
2. B.V.Szyszkowsky, Z.phys.Chem., 64, 385 (1908).
3. В.И.Минкин, О.А.Осипов, Ю.А.Жданов, Дипольные моменты в органической химии, М., Изд-во "Химия", 1968.
4. Ю.А.Любимов, Сб. "Физика и физико-химия жидкостей", МГУ, 1973.
5. Р.Пэйн, Сб. "Электрохимия металлов в неводных растворах", М., Изд-во "Мир", 1973.
6. Г.Цундэль, Гидратация и межмолекулярное взаимодействие, М., Изд-во "Мир", 1972.
7. Г.Фрелих, Теория диэлектриков, М., Изд-во иностр.лит., 1960.
8. Р.Р.Салем, Ж.физ.химии (в печати).
9. К.Еро, М.Мага, А.Сулар, Сб. "Физика диэлектриков", Труды 2^{го} Всесоюзного совещания, М., Изд-во АН СССР, 1960.

АДСОРБЦИЯ МЕДИ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

В.Н.Самойленко, А.И.Левин, А.В.Нечаев

Уральский политехнический институт им. С.М.Кирова

При изучении механизма и особенностей электродных процессов, в том числе и при электрокристаллизации металлов, исключительное внимание должно быть уделено адсорбционным явлениям на границе фаз электрод/электролит. Известно, что Бокрис /1/, Герингер /2/ методом гальваностатического вкличения, Лоренц /3/ методом определения импеданса электрода определяли равновесную концентрацию ад-атомов серебра на серебряном электроде. В зависимости от способа предварительной подготовки поверхности серебряного катода поверхностная

концентрация ад-атомов $C_{ад}^0$ колеблется в пределах (3-160). 10^{-11} моль/см² /2-4/ и была тем большей, чем активнее поверхность. Эти данные, однако, относятся к случаю электроосаждения металла на подложку из этого же материала.

В работе /5/ при изучении адсорбции методом кривых заряжения было установлено, что медь в растворе сульфата меди необратимо адсорбируется на платине и родии. В связи с этим можно было полагать, что при электроосаждении меди на титане и нержавеющей стали может иметь место адсорбция ионов меди в отсутствие тока. Кляпка /6/ изучал электроосаждение олова из сульфатного раствора на платиновую подложку. Было установлено, что первоначальная концентрация ад-атомов слова на платине не превышала $1,55 \cdot 10^{-11}$ моль/см². В связи с этим значительный интерес представляло определение начальной концентрации ад-атомов меди на подложках из различных металлов. С этой целью нами из гальваностатических кривых перенапряжение-время, полученных при малых плотностях тока, по величине тангенса угла наклона начального участка кривой определялась емкость электрода. Емкость двойного слоя измерялась при стационарном потенциале в отсутствие тока в цепи с помощью моста Р-568. Из полученных данных далее рассчитывалась адсорбционная емкость электрода C_a . Затем по уравнению /2/ $C_{ад}^0 = C_a RT / z F^2$ определялась концентрация ад-атомов меди $C_{ад}^0$. В таблице приведены значения C_a и $C_{ад}^0$, а также степень покрытия для различного типа подложек.

Таблица

Подложка	$C_a, \mu\text{ф}/\text{см}^2$	$C_{ад}^0 \cdot 10^{11}, \text{моль}/\text{см}^2$	Степень покрытия, %
Титан, мп.	79,0	0,53	0,21
Сталь ЭИ-943, мп	75,2	0,50	0,20
Сталь ЭИ-943, эхп	61,3	0,41	0,17
Медь МС	304,0	1,93	0,76

Из опытных данных следует, что величина адсорбционной емкости зависит от типа чужеродной подложки и характера подготовки поверхности электрода. Поверхностная концентрация ад-атомов меди оказалась меньше на электрохимически полированной (эхп) стали по сравнению с механически полирован-

ной (мп) сталью и титаном. В то же время для меди начальная равновесная концентрация ее ад-атомов была в несколько раз большей, чем для стали и титана. Такое существенное различие можно объяснить относительно малой адсорбционной активностью поверхности электродов из стали и титана по сравнению с медью.

Зная поверхностную концентрацию ад-атомов, можно легко рассчитать степень покрытия электрода ад-атомами. Медь кристаллизуется в ГЦК решетку, с междоузельным расстоянием $a = 3,608 \text{ \AA}$. Число атомов в слое составит $n = k/a^2$, здесь k — число атомов, принадлежащих одной элементарной ячейке плоскости, например, (100), ГЦК решетки $k=2$. Конечный расчет дал $n = 1,53 \cdot 10^{15}$ атомов/см². Отсюда степень покрытия определялась, как $100 N_{\text{ад}}^0 / n \%$, где $N_{\text{А}}$ — число Авогадро. Результаты расчетов, полученные для различных подложек, приведены в таблице. Полученные данные хорошо коррелируют с полученными ранее для энергии образования зародышей меди при электрокристаллизации ее на чужеродной подложке /7/.

Л и т е р а т у р а

1. O.Mehl, J.O'M.Bockris, J.Chem.Phys, 27, 48 (1957).
2. H.Gerischer, Z.Elektrochemie, 62, 256 (1958).
3. W.Lorenz, Z.phys.Chemie (N.F.), 17, 136 (1958).
4. J.O'M.Bockris, Trans. Symp.Electrode Processes, N.Y.-London, 1961; Современные аспекты электрохимии, под ред. Дж. Бокриса и Б.Конуая, М., Изд-во "Мир", 1967.
5. Г.Н.Мансуров, О.А.Петрий, Ф.Г.Сафиуллина, В.К.Павлович, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах II. Материалы симпозиума, Тарту, 1970, с.253.
6. B.Klapka, Coll.Czech.Chem.Comm., 34, 1131 (1968).
7. В.М.Рудой, В.Н.Самойленко, А.И.Лавен, М.С.Хадыев, Электрохимия, 4, 1511 (1970).

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ И ПОТЕНЦИАЛ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА СЕРЕБРА

Э.С.Севастьянов

Институт электрохимии АН СССР

Исследования строения и свойств двойного электрического слоя на серебре, как и на многих других металлах /1/, неразрывно связаны с определением потенциала нулевого заряда (п.н.з.). Объясняется это прежде всего тем, что широко применяемый для исследований двойного слоя метод измерения дифференциальной емкости является наиболее надежным методом определения п.н.з. на твердых электродах /2/.

Относительно п.н.з. поликристаллического серебра в литературе имелись противоречивые данные: различия между величинами п.н.з. серебра, определенными из измерений дифференциальной емкости в разных работах, составляет около 0,8 в /3-13/. Связано это, прежде всего, с различием в методиках подготовки поверхности электродов, т.е. с различным состоянием поверхности серебра.

Как было впервые показано Лейкис /6/, на тщательно восстановленном серебряном электроде п.н.з. равен -0,7 в. В настоящее время ясно, что хорошо воспроизводимые и поддающиеся количественной обработке данные могут быть получены лишь на выглаженных и катодно восстановленных поверхностях серебра /14/. Для выглаживания поверхности серебра применяется, главным образом, электролитическая полировка в пирофосфатном /12,15/ или цинкистых электролитах /16,17/. Восстанавливается серебряный электрод предварительной катодной поляризацией в растворе электролита, в котором проводятся дальнейшие измерения емкости /6,14/.

Из имеющихся в настоящее время данных можно заключить, что наиболее достоверное значение п.н.з. поликристаллического серебра составляет $-0,7 \pm 0,05$ в. При этом величина $\pm 0,05$ в, как будет видно из дальнейшего, связана не только с точностью определения п.н.з., но и отражает особые свойства поликристаллического электрода, связанные с его кристаллографической неоднородностью. Влияние кристаллографической структуры на свойства двойного электрического слоя было впервые

отмечено Фрумкинским в связи с объяснением формы C, φ -кривых /18/. Было высказано предположение, что некоторые особенности C, φ -кривых на твердых электродах могут быть связаны с различием п.н.з. и адсорбционных свойств отдельных кристаллографических граней поликристаллических электродов.

Измерения на отдельных гранях монокристаллов серебра представляют особый интерес для исследований влияния кристаллографической структуры металла на свойства двойного электрического слоя, поскольку, как следует из таблицы I, п.н.з. их заметно отличаются друг от друга.

Таблица I

Потенциал минимума C, φ -кривых отдельных граней серебра

$\varphi_{\text{мин}}^{\circ} \text{ В}$			Электролит	Ссылка
(III)	(IOO)	(IIO)		
-0,45	-0,67	-0,77	0,0005 N NaF	/19/
-0,45 - -0,46	-0,6 - -0,61	-	0,001 N KF	/15/
-0,5 - -0,52	-0,65 - -0,67	-0,72	0,001 N Na_2SO_4	/20, 21/
-0,48	-0,66	-0,76	0,01 N K_2SO_4	/22/

Для измерений дифференциальной емкости на электродах, представляющих отдельную грань монокристалла серебра, был разработан ряд методов получения таких электродов: метод электролитического выращивания монокристаллических серебряных нитей в стеклянных /23/ капиллярах, метод запрессовывания в тефлоновый держатель монокристаллов с последующей полировкой их в пирофосфатных /15/ или дианнистых электролитах /16/. Значения п.н.з., полученные для одинаковых граней, приготовленных различными методами, хорошо согласуются. П.н.з. отдельных граней серебра находится как положительнее, так и отрицательнее, чем п.н.з. поликристаллического серебра. Более отрицательному значению п.н.з. соответствует меньшая плотность упаковки грани /20/.

Основные исследования свойств двойного электрического слоя на монокристаллах серебра проведены во фторидных и сульфатных электролитах. Поэтому в дальнейшем основное внимание будет уделено проведению сравнения поликристаллического серебра и отдельных граней монокристаллов серебра именно в этих электролитах. Потенциалы в работе приведены относительно Н.В.Р.

Имеющийся экспериментальный материал по зависимости емкости двойного слоя от потенциала в растворах неорганических солей показывает, что специфически не адсорбирующимися на серебре электролитами являются фтористый калий и фтористый натрий.

Как видно из рисунка 1, положение минимума C, φ -кривых на поликристаллическом серебряном электроде действительно не зависит от концентрации фтористого калия, что указывает на отсутствие специфической адсорбции иона фтора на серебре [24]. Аналогичные результаты получены и для отдельных граней серебра во фторидных электролитах [15, 19, 25, 26].

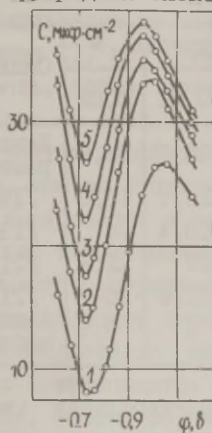


Рис. 1.

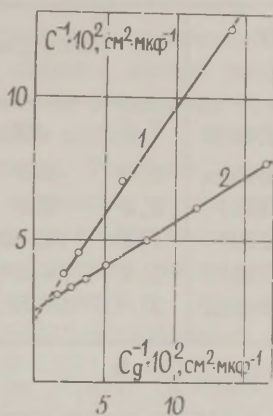


Рис. 2.

Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости полированного поликристаллического серебра при различных концентрациях фтористого калия: 1 - 10^{-3} ; 2 - $5 \cdot 10^{-3}$; 3 - 10^{-2} ; 4 - $2 \cdot 10^{-2}$; 5 - $5 \cdot 10^{-2}$ н. Частота 210 гц.

Рис. 2. Зависимость обратных величин экспериментально полученных емкостей от обратных величин емкостей диффузного слоя поликристаллического серебра в растворах фтористого калия (кривая 1) и сульфата натрия (кривая 2).

Проверка применимости теории диффузного двойного слоя к полученным экспериментальным результатам может быть проведена по методу Парсонса-Цобеля [27]. Как видно из рис. 2 (кривая 1) в координатах $1/C - 1/C_d$ (где C - измеренные емкости, а C_d - рассчитанные по теории Гуи-Чапмена емкости диффузного слоя) при п.н.з. для разных концентраций электролита наблю-

дается прямолинейная зависимость с котангенсом угла наклона, равным 1,3. Если принять, что это отличие наклона от 1 связано с шероховатостью твердой поверхности /1/, то коэффициент шероховатости исследованного поликристаллического серебра равен $f=1,3$.

Представляет интерес проведение сравнения полученных здесь значений емкости в минимуме C, φ -кривых с данными работы /19/. Такое сравнение с учетом коэффициентов f приведено в табл.2.

Таблица 2

Значения емкостей (в мкф/см^2) в минимуме C, φ -кривых

Электрод серебра	f	Электролит	Концентрация, N			Ссылка
			0,005	0,01	0,02	
Поликристалл	1,3	KF	10,8	13,6	16,9	Данная работа
Поликристалл	1,9	NaF	11,0	13,7	16,6	/19/
грань (110)	1,2	NaF	14,2	18,4	24	/19/
грань (100)	1,2	Na_2SO_4	13	17	21,8	/21/
грань (111)	1,4	Na_2SO_4	13,7	16,6	20	/21/
Поликристалл	3	Na_2SO_4	6,7	9	9,7	Данная работа

Как видно из табл.2, во фторидных электролитах имеется хорошее согласие в величинах удельной емкости поликристаллических электродов, прошедших различную предварительную подготовку и имевших различные коэффициенты f . Для сравнения в табл.2 также приведены значения емкости на отдельных гранях. Видно, что значения емкости поликристаллических электродов, найденные таким способом, меньше значений емкости для более гладких и однородных монокристаллических электродов. Для устранения этого противоречия в работах /19,28/ высказано предположение, что в случае поликристаллического серебра коэффициент f характеризует не только шероховатость твердой поверхности электрода, но и связан с поверхностной гетерогенностью электрода, т.е. с наличием на поликристаллической поверхности граней различных кристаллографических индексов.

Измерения дифференциальной емкости в сульфатных электролитах представляют интерес с точки зрения выяснения специфической адсорбируемости сульфат-ионов. Дело в том, что на гранях серебра (111), (100) и (110) в работах /16,22/ найдена

заметная специфическая адсорбция сульфат-ионов, в то время как в работах /20,21,29/ на гранях (111) и (100), а также на поликристаллических серебряных электродах /6,7/ заметного смещения потенциала минимума C, φ -кривых с разбавлением раствора не обнаружено. На рис.3 приведены C, φ -кривые на полированном поликристаллическом серебре в растворах Na_2SO_4 . Как видно из рис.3, минимум на C, φ -кривых при изменении концентрации раствора от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ N смещается в отрицательную сторону лишь на 30–40 мВ, что может быть полностью объяснено несимметрией использованного электролита /30,31/. Это дает основание для проведения анализа полученных результатов по методу Парсонса-Зоммерфельда. Как видно из рис. 2 (кривая 2), и в этом случае наблюдается прямолинейная зависимость, однако тангенс угла наклона прямой равен $f = 3$. Как видно из табл.2, значения емкостей в минимуме C, φ -кривых с учетом коэффициента f в данном случае значительно меньше, чем во фторидных электролитах. Учитывая, что подготовка поверхности в этих случаях одинакова, трудно предположить, что такое значительное различие коэффициентов f связано только с шероховатостью исследованных электродов. Это различие не может быть полностью связано с гетерогенностью поликристалла, поскольку значения в сульфатных электролитах коэффициентов f для граней (111) и (100) равны 1,2–1,4 /21/. Здесь, вероятно, приходится учитывать то, что на поверхности поликристаллического электрода имеются кроме кристаллов основного вещества, границы зерен и блоков, различные дефекты решетки. Как было недавно показано Битинским и Поповым, сульфат-ионы действительно проявляют некоторую поверхностную активность на ступенях роста монокристаллов серебра. Поэтому в случае поликристаллического серебра в сульфатных электролитах, вероятно, следует учитывать возможность специфической адсорбции на отдельных местах поверхности, хотя остается неясным, почему в этом случае наблюдается независимость п.н.з. электрода от концентрации электролита.

Известно, что анионы хлора, брома и иода обладают сильной специфической адсорбируемостью практически из всех исследованных электродов. На рис.4 приведены C, φ -кривые для поликристаллического серебра в растворах KCl разных концентраций. Из рис.4 видно, что анион сдвигает п.н.з. серебра в область более отрицательных значений и уменьшает в разбав-

ленных растворах глубину минимума C, φ -кривой. Уже в 10^{-2} н растворах KCl минимум на C, φ -кривой практически отсутствует, что свидетельствует о более сильной специфической адсорбции аниона хлора на серебре, чем на других электродах /1/.

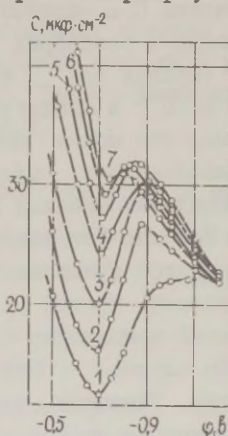


Рис. 3.

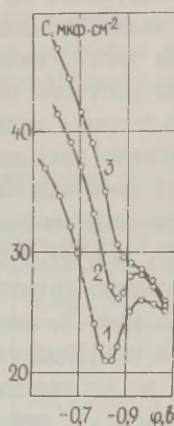


Рис. 4.

Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости полированного поликристаллического серебра при различных концентрациях сульфата натрия: 1 - $5 \cdot 10^{-4}$; 2 - 10^{-3} ; 3 - $2 \cdot 10^{-3}$; 4 - $5 \cdot 10^{-3}$; 5 - 10^{-2} ; 6 - $2 \cdot 10^{-2}$; 7 - $5 \cdot 10^{-2}$ н. Частота 210 гц.

Рис. 4. Кривые дифференциальной емкости полированного поликристаллического серебра при различных концентрациях хлористого калия: 1 - 10^{-3} ; 2 - $5 \cdot 10^{-3}$; 3 - 10^{-2} н. Частота 210 гц.

В последнее время нами совместно с Витановым и Поповым проведено измерение C, φ -кривых в растворах KCl, KBr и KI на гранях (100) монокристаллов серебра /32/. И в случае монокристаллического серебра наблюдается сильная специфическая адсорбция указанных анионов, причем, как и для других исследованных металлов, адсорбция анионов галогенидов возрастает в ряду $Cl^- < Br^- < I^-$. Наряду с этим фактом в растворах хлористого калия наблюдается заметное различие в форме C, φ -кривых на поликристаллическом и монокристаллическом электродах. Так, в частности, величины емкости, рассчитанные на видимую поверхность электрода, заметно больше для монокристалла, чем для поликристалла серебра.

Таким образом, приведенные данные показывают, что свойства двойного электрического слоя границ поликристаллическое

серебро/электролит в специфически неактивных электролитах могут быть описаны, основываясь на электрохимических свойствах отдельных граней монокристаллов серебра. В случае адсорбции на поликристаллическом серебре значительное влияние на свойства двойного электрического слоя могут оказывать различные нарушения структуры кристаллической решетки металла.

Л и т е р а т у р а

1. Д.И.Лейкис, К.В.Рыбалка, Э.С.Севастьянов, Сб. "Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии", М., Изд-во "Наука", 1972, с.5.
2. D.I.Leikis, K.V.Rybalka, E.S.Sevastyanov, A.N.Frumkin, J.Electroanal.Chem., 46, 161 (1973).
3. Т.И.Борисова, Труды III Совещания по электрохимии, М., 1953, с.386.
4. В.Л.Хейфец, Б.С.Красиков, ДАН СССР, 109, 586 (1956).
5. В.Л.Хейфец, Б.С.Красиков, Д.физ.химии, 31, 1992 (1957).
6. Д.И.Лейкис, ДАН СССР, 135, 1429 (1960).
7. И.Г.Дагаева, Д.И.Лейкис, Э.С.Севастьянов, Электрохимия, 2, 820 (1966).
8. И.Г.Дагаева, Д.И.Лейкис, Э.С.Севастьянов, Электрохимия, 3, 891 (1967).
9. N.A.Hampson, D.Larkin, J.R.Morley, J. Electrochem.Soc., 114, 817 (1967).
10. J.O'M.Bockris, S.D.Argade, E.Gileadi, Electrochim.Acta, 14, 1259 (1969).
11. М.А.Ложгарев, Ф.И.Данилов, В.В.Орленко, М.И.Понамерев, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума, Тарту, 1970, с. 244.
12. М.М.Андрусев, А.Б.Эрмлер, Т.А.Тедорадзе, Электрохимия, 6, 1159, 1163 (1970).
13. G.Valette, C.r. Acad.Sci., 274C, 2046 (1972).
14. Д.П.Александрова, Э.С.Севастьянов, М.М.Андрусев, Д.И.Лейкис, Электрохимия, 11, 648 (1975).
15. Э.С.Севастьянов, Т.Витанов, А.Попов, Электрохимия, 8, 412 (1972).
16. A.Hamelin, G.Valette, C.r.Acad.Sci., 269C, 1020 (1969).
17. T.N.V.Setty, Indian J.Chem., 5, 5 (1967).
18. A.N.Frumkin, J.Res.Inst.Catalysis, Hokkaido Univ., 15, 61 (1967).

19. G.Valette, A.Hamelin, J. Electroanalyt. Chem., 45, 301 (1973).
 20. Е.Будевски, Т.Витанов, Э.С.Севастьянов, Электрохимия, 5, 90 (1969).
 21. Т.Витанов, А.Попов, Э.С.Севастьянов, Электрохимия, 10, 346 (1974).
 22. G.Valette, A.Hamelin, C.r. Acad.Sci., 279C, 295 (1974).
 23. Е.Будевски, В.Бостанов, Т.Витанов, Э.Стойнов, А.Коцева, Р.Кашев, Электрохимия, 3, 856 (1967).
 24. R.Parsons, Proc. II Intern. Congr. Surface Activity, v. 3, London, Butterworths, 1957, p.38.
 25. G.Valette, A.Hamelin, C.r.Acad.Sci., 272C, 602 (1971).
 26. G.Valette, C.r.Acad.Sci., 273C, 320 (1971).
 27. R.Parsons, Rg.R.Zobel, J.Electroanalyt. Chem., 2, 333 (1965).
 28. G.Valette, C.r.Acad.Sci., 275C, 167 (1972).
 29. Т.Витанов, А.Попов, Э.С.Севастьянов, Электрохимия, 11, 170 (1975).
 30. D.Grahame, J.Chem.Phys., 21, 1054 (1953).
 31. Б.Б.Дамаскин, Н.В.Николаева-Федорович, Ж.физ.химии, 36, 1482 (1962).
 32. Т.Витанов, А.Попов, Э.С.Севастьянов, Электрохимия (в печати).
-

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ В ПРОЦЕССЕ НЕЛИНЕЙНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Д.П.Семченко, А.В.Николаев, В.А.Костиков

Новочеркасский политехнический институт им. С.Орджоникидзе
Новочеркасский научно-исследовательский институт
постоянных магнитов

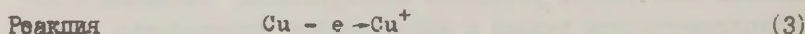
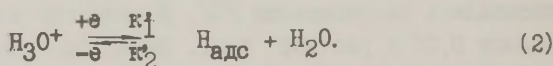
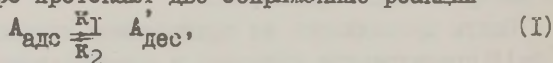
При поляризации металлических электродов переменным синусоидальным или прямоугольным токами в области $\Delta\varphi \gg RT/nF$ в растворах кислот или щелочей с добавками поверхностно-активных веществ (ПАВ) имеет место адсорбционно-десорбционный гистерезис, связанный с нелинейным изменением параметров эквивалентной схемы электрода и необратимостью процесса /1/. В этих случаях закономерности, полученные при измерениях адмтитанса, в условиях нестационарной поляризации не соблюдаются /2-3/. Одним из возможных методов анализа переходных процессов на электроде в присутствии ПАВ с периодом полупревращения от 10^{-7} до 1 сек является принцип использования релаксационных моделей, работающих в конкретных граничных условиях /4/.

В данной работе исследуются процессы, имеющие место на медном электроде в растворе NaCl в присутствии производных бензойной кислоты при наличии нелинейного электрического возмущения, с целью определения некоторых констант адсорбционно-десорбционного равновесия.

Опыты проводились на вращающемся дисковом электроде (99,9 % Cu), преимущества которого в электрохимических измерениях описывались неоднократно /5/. В качестве электролита использовался 0,05 N раствор NaCl. Электрод поляризовался от специальной электронной установки прямоугольным сигналом в потенциодинамическом режиме с изменяющейся скважностью и катодно-анодной амплитудой φ_a/φ_k (рис.1а). Вследствие нелинейности вольтамперной характеристики электрода кривая тока сильно искажена и смещена по фазе (рис.1б). Программа наложения осуществлялась в интервале потенциалов начала адсорбции ($\varphi_{адс}=+0,365$ в) и конца десорбции ($\varphi_{дес}=+0,12$ в), которые были установлены в результате экспериментов по анализу гистерезисных зависимостей "ток-потенциал", элиминированных от

влияния емкостной компоненты. Наибольший размах был зафиксирован для парахлорбензойной кислоты ($\Delta\varphi = +0,245$ в) при значении равновесного электродного потенциала системы $\varphi_p = +0,317$ в. Вариации изменения тока и потенциала фиксировались на экране осциллографа С1-4 с приставкой для фильтрации частотных и фазовых искажений. В процессе опыта регистрировались изменения pH раствора, объем выделившегося водорода и изменение приэлектродной концентрации ПАВ (колориметрически). Концентрация используемых добавок составляла 0,2 М, потенциалы электрода задавались по отношению к насыщенному каломельному электроду ($\varphi_{\text{кэл}} = +0,247 \pm 0,004$ в н.в.э.) и пересчитывались на водородную шкалу. Трудности, связанные с наличием частотной дисперсии и псевдоемкости, были сведены к минимуму путем применения полированного монокристаллического дискового электрода и симметричным расположением цилиндрического противоэлектрода по отношению к исследуемому.

В условиях отсутствия диффузионных затруднений можно сказать, что в растворе протекают две сопряженные реакции



будет сильно заторможена и в данной области потенциалов не будет иметь места. Начальный катодный импульс налагают с потенциала $+0,1$ в, более отрицательного, чем потенциал полной десорбции, в этом случае можно сказать, что в начале каждого импульса степень заполнения электрода $\Theta \approx 0$. Константы k_1 , k_2 , k_1^+ , k_2^+ связаны между собой соотношениями $k_1 = I/k_1^+$ и $k_2 = I/k_2^+$.

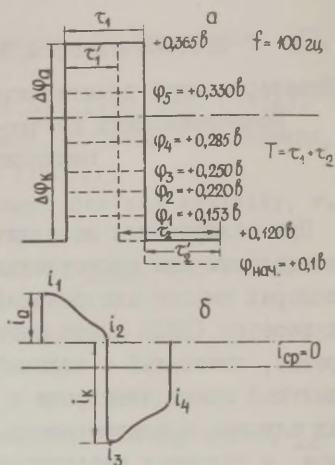


Рис.1. Программа наложения импульсов на медный дисковый электрод в 0,05 N растворе NaCl.

Электродные процессы определяются вариациями Θ в соответствующие полупериоды

$$\Theta_{\max} d\Theta/d\tau = k_1 c_A (1-\Theta) - k_2 \Theta, \quad (4)$$

где c_A - концентрация ПАВ в растворе.

Для граничных условий ($\Theta_{\text{нач}} \sim 0$) решение данного дифференциального уравнения будет иметь вид

$$\Theta(\tau) = \frac{k_1 c_A}{k_1 c_A + k_2} \left[1 - \exp\left(-\frac{k_1 c_A + k_2}{\Theta_{\max}} \tau\right) \right], \quad (5)$$

где Θ_{\max} - степень покрытия для монослоя.

Можно предположить, что в интервале данной скважности значение электродного тока будет определяться выражением

$$\Delta i(\tau) = \Theta \Delta i_{\max}, \quad (6)$$

где Δi_{\max} - максимальная вариация тока, определяемая вследствие наличия сопряженной реакции Фольмера-Тафеля уравнением теории замедленного разряда

$$\Delta i_{\max} = i_0 \left\{ c_1 \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \Delta \varphi_k\right) - c_2 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \Delta \varphi_a\right) \right\}, \quad (7)$$

где i_0 - ток обмена системы, c_1 - количество молекул, оставшихся на поверхности электрода при достижении потенциала десорбции, c_2 - количество адсорбирующихся молекул.

Используя граничные условия $c_1 = 0$ и $c_2 = \Delta c_A$ и комбинируя (4), (5) и (7), получим уравнение для тока $i(\tau)$ в растворе NaCl с добавкой ПАВ ($\alpha = 0,2$; $\beta = 0,8$)

$$i(\tau) = i_0 \left[\frac{k_1 c_A \Delta c_A}{k_1 c_A + k_2} \exp\left(-\frac{k_1 c_A + k_2}{\Theta_{\max}} \tau\right) \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \Delta \varphi_a \tau\right) - \frac{k_1 c_A \Delta c_A}{k_1 c_A + k_2} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \Delta \varphi_a\right) \right]. \quad (8)$$

Аналогично для реакции (2)

$$i(\tau) = i_0 \left[\frac{c_{H_2} \Delta c_{H_2} / k_1}{c_A / k_1 + 1 / k_2} \exp\left(-\frac{c_{H_2} / k_1 + 1 / k_2}{\Theta_{\max}} \tau\right) \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \Delta \varphi_a' \tau\right) - \frac{c_{H_2} \Delta c_{H_2} / k_1}{c_{H_2} / k_1 + 1 / k_2} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \Delta \varphi_a'\right) \right]. \quad (9)$$

Частные решения уравнений (8) и (9) при $\Theta_{\max} = 1$, $\tau = 30$ сек были получены на ЭВМ "Проминь-2". Значения тока поляризации $i_1(\tau)$ и $i_2(\tau)$ определялись из i, τ - кривых для данных τ , величины i_0 - из зависимостей $\Delta \varphi_a$ от $\ln i(\tau)$ при $\Delta \varphi_a \rightarrow 0$.

Из данных таблицы было определено время установления максимальной адсорбции и десорбции при данном потенциале (0,0053 и 0,0042 сек соответственно).

Для определения потенциала максимальной адсорбции в программу наложения импульса были внесены изменения. Оставляя неизменным $\varphi_{\text{дес}} = +0,12$ в, анодная ветвь наращивалась вплоть до $\varphi = +0,365$ в.

Таблица

Значения мгновенных констант адсорбционно-десорбционного цикла k_1 и k_2 для случая парахлорбензойной кислоты при различных вариациях скважности импульса

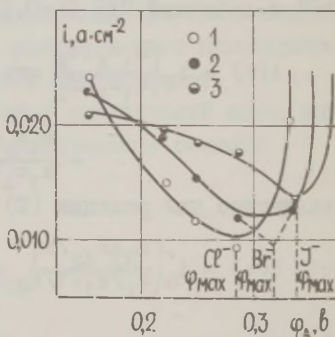
τ_1 , сек	τ_2 , сек	k_1 , моль·см ⁻² ·сек	k_2 , моль·см ⁻² ·сек
0,001	0,009	$1,68 \cdot 10^{-8}$	$3,63 \cdot 10^{-5}$
0,002	0,008	$2,75 \cdot 10^{-6}$	$4,57 \cdot 10^{-6}$
0,003	0,007	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$2,65 \cdot 10^{-7}$
0,004	0,006	$6,75 \cdot 10^{-4}$	$2,77 \cdot 10^{-7}$
0,005	0,005	$9,76 \cdot 10^{-4}$	$2,79 \cdot 10^{-7}$
0,006	0,004	$8,78 \cdot 10^{-4}$	$2,11 \cdot 10^{-7}$

Для $\tau = 0,0053$ сек по уравнениям (8) и (9) для разных φ_a определялись значения $i(\tau)$ (рис.2), откуда можно было найти по-

Рис.2.

i, φ -кривые для производных бензойной кислоты в 0,05 N раствора NaCl, полученные для скважности импульса $\tau_A = 0,0053$ сек:

1 - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$; 2 - $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$; 3 - $\text{IC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.



тенциал максимальной адсорбции данной добавки. Как видно из рис.2, значения φ_{max} образуют ряд $\varphi_{\text{max}}^{\text{Cl}^-} < \varphi_{\text{max}}^{\text{Br}^-} < \varphi_{\text{max}}^{\text{I}^-}$ при движении в сторону более положительных значений потенциалов, т.е. при прочих равных условиях добавки с заместителями Cl^- адсорбируются легче.

В данных условиях специфика адсорбционно-десорбционного цикла связана с наличием в молекулах ПАВ бензольного кольца.

Величина $\varphi'_{\text{ст}}$ -потенциала медного электрода остается все время положительной, изменяясь от +0,242 до +0,487 в при величине $\varphi_{\text{q}=0}^{\text{Cu}} = -0,122$ в /6/. Таким образом, при $\varphi'_{\text{ст}}$ -потенциалах меди возможность электростатической адсорбции невелика, тем более в условиях быстрочередующихся процессов. Имеющая место, по всей видимости, специфическая адсорбция производных бензойной кислоты определяется в первую очередь временем релаксации τ процесса адсорбции-десорбции в условиях цитлической поляризации электрода.

Л и т е р а т у р а

1. А.В.Николаев, Д.П.Семченко, Электрохимия, 10, 495 (1974).
2. M.Turowska, Soc. scient.Lodz.Acta chim., 18, 85 (1973).
3. D.Schuhmann, C.r.Acad.Sci., 15, 627 (1973).
4. D.Schuhmann, Publ.Scient.Techn. Ministere Air, NT, 145 (1965).
5. K.Nisancioğlu, I.Newman, J.Electrochem. Soc., 120, 1339 (1973).
6. B.Jakuszewski, Z.Kozlowski, Lodz. Towarz. Nauk Wydzial III, Acta chim., 2, 25 (1964).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ДВУОКСИ СЕРЫ И ОКСИ УГЛЕРОДА НА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

Т.Х.Сильк, Х.Э.Кайс

Тартуский государственный университет

Реакции электроокисления SO_2 и CO не относятся к подробно изученным реакциям, хотя и установлено, что на скорость процесса оказывает существенное влияние состояние поверхности электрода /1-5/. Основные исследования проведены на электродах из Pt, Pd и Au, но лишь несколько работ посвящено изучению влияния диффузионного потока реагирующего вещества на скорость реакции /4,5/.

Нами проведено исследование процесса окисления SO_2 на

позолоченном, и SO на платинированном, палладированном и позолоченном платиновых электродах методом снятия поляризационных (i, φ) кривых на установке вращающегося дискового электрода. Скорость вращения электрода ω варьировалась от 16 до 87 оборотов в секунду.

Исследование электроокисления SO_2 проведено в растворах $\text{I N H}_2\text{SO}_4$ на электроде Au(Pt) в интервале концентрации SO_2 (c) от $5,5 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-2} М. Скорость развертки потенциала v составляла 1, 10 и 80 мВ/сек. Форма i, φ -кривых заметно зависит от скорости вращения электрода, v и концентрации SO_2 (рис.1). Первый тип кривых (а) соответствует относительно низким концентрациям и большим скоростям развертки (кривая 5). Увеличением концентрации SO_2 в растворе при $v, \omega = \text{const}$ и уменьшением v при $c, \omega = \text{const}$ достигается переход от кривой типа (а) к кривой типа (б) — кривая 1. Как показывали исследования, скорость электроокисления SO_2 значительно зависит от v в интервале $+0,6 < \varphi < +1,1$ в (н.в.э.) (I область), а при $\varphi = 1,3-1,4$ в (II область) зависимость от v существенно меньше.

Ток электроокисления пропорционален концентрации SO_2 в широком интервале с лишь во второй области, а в области I пропорциональность сохраняется только до $c = 10^{-3}$ М (при $v = 10$ мВ/сек). Зависимость тока от скорости вращения электрода подчиняется в области II уравнению для вращающегося дискового электрода, число электронов, участвующих в реакции, соответствует 1,7-1,9. Коэффициент диффузии SO_2 принимался равным $D = 1,27 \cdot 10^{-5}$ см²/сек [6/].

Нами вычислялась и константа скорости электрохимической реакции по формуле [7/

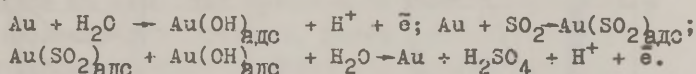
$$i^{-1} = (10^{-3} n F c k)^{-1} + 1,61 v^{1/6} D^{-2/3} \omega^{-1/2} (10^{-3} n F c)^{-1} \quad (I)$$

где i — экспериментальное значение тока в области смешанной кинетики (при $\varphi = 1,0-1,2$ в в зависимости от ω); k — константа скорости реакции; n — число электронов; v — кинематическая вязкость; ω — угловая скорость вращения электрода; F — число Фарадея. Величина k_s (значение k при потенциале начала окисления SO_2) составляет $(4,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$ см/сек.

В литературе предложены два механизма окисления SO_2 на Pt-электроде. Согласно первому [8/], скорость определяется реакцией прямого перехода электронов от адсорбированных молекул SO_2 к электроду. Второй механизм [1,2/] предполагает,

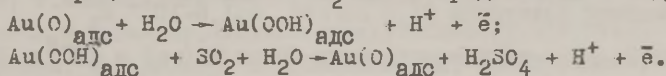
что окисление SO_2 протекает с участием поверхностных окислов Pt. Как показали наши измерения в растворе фюна на анодной ветви i, φ -кривых наблюдается небольшое увеличение анодного тока начиная от $\varphi = 0,55$ в и более резкий рост анодного тока при $\varphi = 1,35-1,45$ в. Такая форма i, φ -кривых может быть объяснена посадкой на электроде различных кислородсодержащих частиц. На катодной ветви появляется острый пик тока при $\varphi = 1,2-1,05$ в и плато с $\varphi = 0,6$ в. По данным эллипсометрии [9] посадка кислорода на золоте в кислой среде начинается при $\varphi \approx 0,45$ в. Так как и электрохимическое окисление SO_2 начинается с $\varphi = 0,6$ в, то это свидетельствует об определенной роли поверхностных кислородсодержащих частиц в процессе окисления SO_2 .

Можно предположить, что в I области протекают следующие процессы:

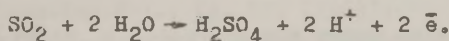


Медленное упрочнение связи кислорода с Au можно схематически передать процессом $\text{Au}(\text{OH})_{\text{адс}} \rightarrow \text{Au}(\text{O})_{\text{адс}}$, что приводит к уменьшению активности электрода. Уменьшение скорости окисления при больших φ связано, по-видимому, с более сильной адсорбцией SO_2 по сравнению с OH, что приводит к недостатке частиц $\text{Au}(\text{OH})_{\text{адс}}$.

Во второй области происходит более глубокое окисление поверхности и процесс окисления SO_2 можно представить в виде:



Таким образом, суммарным процессом в обеих областях является



Резкое уменьшение скорости электроокисления SO_2 при потенциалах выше $+1,4$ в, очевидно, связано с изменением природы адсорбционных кислородсодержащих частиц, например, с началом образования фазового слоя окислов [9].

Исследование процесса окисления окиси углерода проводилось в растворах K_2CO_3 и KOH различной концентрации. На всех исследуемых электродах наблюдалась область потенциалов, в которой протекает реакция электроокисления CO. На электродах из Pt(Pt) и Pd(Pt) (рис. 2) реакция начинается при потенциале $\varphi = -0,3 - -0,4$ в и скорость процесса проходит через максимум

при $\varphi = -0,1 \rightarrow +0,65$ в зависимости от материала электрода и состава раствора. При дальнейшем увеличении положительного значения потенциала скорость реакции уменьшается практически до нуля, а затем ток снова увеличивается за счет процесса выделения кислорода. На золотом электроде устанавливается предельный ток окисления CO , но характерным для этого электрода является существенная зависимость тока от скорости изменения

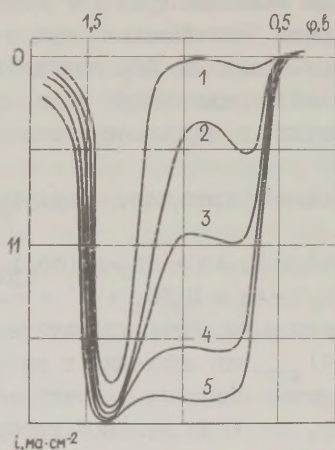


Рис. 1.

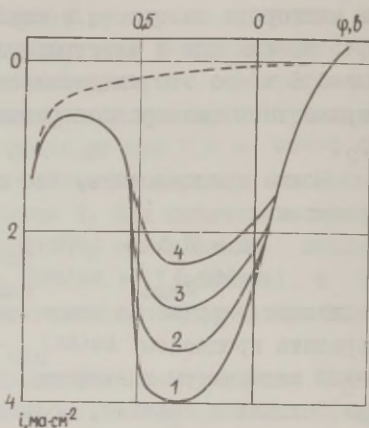
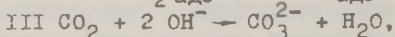
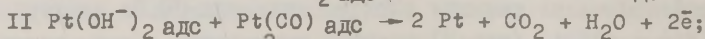
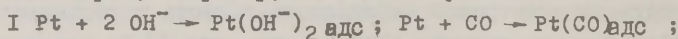


Рис. 2.

Рис. 1. Зависимость формы i, φ -кривых окисления SO_2 на Au(Pt) от v : 1 - 1; 2 - 10; 3 - 20; 4 - 40; 5 - 80 мВ/сек. Скорость вращения электрода 31,6 об/сек, $c = 1,6 \cdot 10^{-3}$ М.

Рис. 2. i, φ -кривые окисления CO на Pd(Pt) в 10^{-2} N KOH при различных m : 1 - 87; 2 - 64; 3 - 47,5; 4 - 31,6 об/сек. $v = 10$ мВ/сек, $p_{\text{CO}} = 700$ мм рт.ст. Пунктир - кривая фона.

потенциала, в то время как на Pt(Pt) и Pd(Pt) она значительно меньше и на гладком платиновом электроде практически отсутствует. На основе литературных данных [5, 10-12] и полученных нами результатов можно сделать вывод, что реакция окисления CO на изученных электродах протекает также через адсорбированные на поверхности электрода гидроксильные группы или кислород, например, по механизму:



где самой медленной является стадия II.

Прочно связанный на поверхности электрода кислород препятствует протеканию реакции окисления СО. Это подтверждается формой поляризационных кривых, снятых на окисленной в области выделения кислорода поверхности электродов. При достижении потенциала катодного пика восстановления прочно связанного кислорода скорость исследуемого процесса увеличивается до значения, соответствующего величине тока при снятии кривой с катодной в анодную сторону.

Проведенные нами исследования показали, что в области максимальных величин тока скорость процесса лимитируется диффузией молекул СО к поверхности электрода: при этих потенциалах зависимость плотности тока, согласно уравнению для вращающегося дискового электрода, пропорциональна концентрации СО и корню квадратному от угловой скорости вращения электрода.

Рассчитанное из этой зависимости количество электронов, участвующих в электродном процессе, равно 1,8-1,9, что близко к теоретическому значению 2. Используя соотношение (1), для реакции первого порядка был проведен расчет константы скорости процесса k . На платиновом и палладиевом электродах k оказалась равной $(6,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ см/сек.

Л и т е р а т у р а

1. К.И.Розенталь, В.И.Веселовский, Ж.физ.химии, 27, II63 (1953).
2. Т.И.Борисова, В.И.Веселовский, Ж.физ.химии, 27, II95 (1953).
3. M.Comtat, J.Mahenc, Bull.Soc.Chim.France, 3862 (1969).
4. J.I.Roberts, D.T.Sawyer, J.Electroanal. Chem., 7, 315 (1964).
5. О.Г.Тюрикова, Н.Б.Миллер, В.И.Веселовский, Электрохимия, 5, 55 (1969); Сб. "Новости электрохимии органических соединений", М., Изд-во "Наука", 1968, с.17.
6. T.E.Eriksen, Chem.Eng.Sci., 24, 273 (1969).
7. Ю.В.Плесков, В.Ю.Филиновский, Вращающийся дисковый электрод, М., Изд-во "Наука", 1972, с.62.
8. Г.А.Богдановский, А.И.Шлыгин, Ж.физ.химии, 32, 418 (1958).
9. R.S.Sirohi, M.A.Genshaw, J.Electrochem.Soc., 116, 910 (1969).
10. T.B.Warner, S.Schuldiner, J.Electrochem.Soc., 111, 992 (1964).
11. S.Gilman, J.Phys. Chem., 68, 70 (1964).
12. Э.Юсти и др., Высокоактивный аздородный диффузионный электрод, М., Изд-во "ИЛ", 1962, с.243.

ИМПЕДАНС ВРАЩАЮЩЕГОСЯ СФЕРИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОДА В СИСТЕМЕ $\text{Pt/K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

А.А.Сурвила, А.И.Кроткус

Институт химии и химической технологии АН Лит.ССР

Используя вращающийся электрод можно фиксировать значительные изменения импеданса, косвенно связанные с принудительной конвекцией, например, с изменением величины поляризующего тока i при постоянном потенциале φ .

Для связи классических составляющих диффузионного импеданса R_s и C_s /1/ с i при $\varphi = \text{const}$ мы использовали уравнение Нернста для окислительно-восстановительной системы, в котором концентрации являются поверхностными для постоянного тока, но в то же время объемными для переменного тока, поскольку толщина диффузионного слоя для переменного тока значительно меньше, чем для постоянного. Для связи φ с i использовалось классическое выражение для обратимой полярографической волны. Таким образом, нами были получены следующие выражения /2/:

$$R_s = \frac{RT}{zFi} \left[\frac{(1+E)(1-k_1E)}{(1+k_1)E} + \frac{Nk_2}{\sqrt{2\omega}} \right], \quad (I)$$

$$C_s = \frac{zF}{RTNk_2} \sqrt{\frac{2}{\omega}} i, \quad (2)$$

где $E = \exp(zF\varphi/RT)$; $N = (1/\sqrt{D_O} + c_O/(c_R\sqrt{D_R}))$; k_1 и k_2 - некоторые константы, а остальные обозначения - общепринятые. Потенциал отсчитывается от потенциала полуволны, а площадь электрода принимается равной 1 см^2 . В этих уравнениях не учитывается влияние конвективного члена на величину R_s и неравномерное распределение концентраций у поверхности вращающегося сферического электрода (ВСЭ).

Как показывает проведенный нами анализ, неравномерность диффузионного слоя на ВСЭ может вызвать дополнительную частотную дисперсию импеданса, однако, характер зависимости R_s и C_s от i при этом не должен искажаться.

С целью проверки уравнений (I) и (2) нами исследовался /3/ раствор следующего состава: $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ - 0,05 М, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,05 М, K_2SO_4 - 0,5 М. Измерения проводились при комнатной

температуре. Количественная оценка экспериментальных данных показала, что вклад импеданса двойного слоя в общий импеданс является небольшим, соизмеримым с воспроизводимостью измерений. Поэтому мы сочли возможным исключить из эквивалентной схемы электрода емкость двойного слоя и с достаточным приближением рассматривать значения C и R , полученные непосредственно на мосте Р-568, вместо значений R_s и C_s , т.е. $C \approx C_s$ и $R \approx R_s + R_{p-pa}$.

Между C и i при $\varphi = const$ наблюдается линейная зависимость (рис.1), что согласуется с формулой (2). Наклон прямых уменьшается с увеличением частоты переменного тока ω , вместе с тем уменьшаются и абсолютные значения C . Аналогичные прямые получены и для других $\varphi = const$, равных 0,45; 0,3; 0,25 в (н.в.э.). При фиксированных i можно получить прямые C от $\lg \omega$, т.е. $C = k \omega^{\beta}$. Значение показателя β зависит от i следующим образом: при увеличении i от 0 до 15 ма/см² β уменьшается от -0,5 до -0,67. Таким образом, линейная зависимость C от $\omega^{-0,5}$, предполагаемая (2), реализуется только для значений C , экстраполированных на нулевой ток. По-видимому, такой эффект может быть вызван неравномерностью диффузионного слоя на ВСЭ.

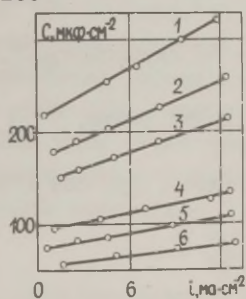


Рис.1.

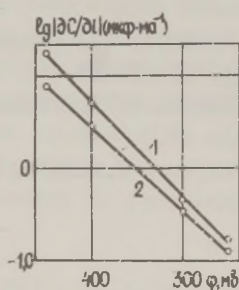


Рис.2.

Рис.1. Зависимость емкости электрода от плотности постоянного тока при $\varphi = const$, равном 400 мв, и различных частотах переменного тока: 1 - 2, Гц; 2 - 3, Гц; 3 - 4, Гц; 4 - 8, Гц; 5 - 11; 6 - 21 кГц.

Рис.2. Зависимость логарифма наклона C, i -прямых от потенциала электрода при частотах переменного тока: 1 - 8, Гц; 2 - 11 кГц.

Прямолинейная зависимость R от I/i , предполагаемая (1), отсутствует. Отклонения от этой зависимости приблизительно пропорциональны i^3/ω^2 , что соответствует учету принудитель-

ной конвекции для вращающегося дискового электрода, однако, для ВСЭ эти отклонения по абсолютному значению более высокие.

При достаточном смещении φ в отрицательную сторону, когда анодной составляющей тока можно пренебречь, нетрудно показать, что $k_2 = k_0 \exp(-\alpha z F \varphi / RT)$. Тогда уравнение (2) приобретает вид

$$C = \Phi i \exp(-\alpha z F \varphi / RT), \quad (3)$$

где Φ — функция от всех остальных параметров.

Дифференцируя (3) по i и затем логарифмируя, получаем

$$\lg |\partial C / \partial i| = \lg |\Phi| - 0,4343 \alpha z F \varphi / RT. \quad (4)$$

Экспериментальные значения наклона C, i — прямых действительно линейно изменяются с φ (рис.2). Таким образом, как следует из формулы (4), тангенс угла наклона зависимостей $\lg |\partial C / \partial i|$ от φ равен $\alpha / 0,58 \text{ в}^{-1}$ и может быть использован для определения α . Нами было получено $\alpha = 0,51$ при $f = 11 \text{ кгц}$ и $\alpha = 0,54$ при $f = 8,1 \text{ кгц}$. Эти значения хорошо согласуются с данными /5/.

Л и т е р а т у р а

1. Б.Б.Дамаскин, Принципы современных методов исследования электрохимических реакций, М., Изд-во МГУ, 1965.
2. А.А.Сурвила, Труды АН Литовской ССР, серия Б, 5(84), 27 (1974).
3. А.И.Кроткус, А.А.Сурвила, Труды АН Литовской ССР, серия Б, 1(86), II (1975).
4. В.А.Кирьянов, В.Ю.Филиновский, Ж.физ.химии, 37, 2122 (1963).
5. M.D.Wijnen, W.M.Smit, Rec.trav.chim., 79, 289 (1960).

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОДИД-ИОНОВ НА АДсорбцию ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Л.В.Тамм, Ю.К.Тамм, В.Э.Паст

Тартуский государственный университет

Присутствие в кислых растворах бромид- или иодид-ионов существенным образом влияет как на перенапряжение катодного выделения водорода η , так и на состояние поверхности нике-

левого катода /I-4/. Br^- и I^- -ионы повышают η на никеле тем больше, чем выше их концентрация в растворе /I-3/. Рассчитанная по кривым спада перенапряжения (КСП) после отключения внешней поляризации емкость C никелевых электродов имеет существенно большие значения по сравнению с емкостью, измеренной в растворе серной кислоты /4/. Было выдвинуто предположение /4/, что большие значения C в растворах, которые содержат Br^- - или I^- -ионы, обусловлены ионизацией адсорбированного атомарного водорода, который вытесняется с поверхности никелевого электрода адсорбирующимся галогенидом. Количество электричества Q , определенное из площади между C, η -кривыми для раствора $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ N KBr}$ и раствора фона $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, достигало 150 мккул/см^2 , чему соответствует изменение заполнения поверхности никелевого электрода атомарным водородом $\Delta \theta_{\text{H}} \sim 0,15$. Проведение аналогичных расчетов в случае I^- -ионов затруднено, поскольку C, η -кривые для растворов, содержащих иодид, не сходятся с C, η -кривыми в растворе фона при низких перенапряжениях /4/. Однако определение ΔQ в иодидных растворах представляет большой интерес, поскольку анионы I^- адсорбируются значительно сильнее, чем Br^- , и поэтому можно ожидать, что I^- -ионы способны вытеснить больше адсорбированного атомарного водорода с поверхности никеля, чем анионы Br^- .

В настоящей работе для определения емкости никелевых электродов были использованы кривые переключения тока (КПТ), которые были нами ранее применены для исследования состояния поверхности никеля в щелочной среде /5/.

Емкость электродов C рассчитывалась по уравнению

$$C = - \frac{i_k + i_a}{d\eta/dt},$$

где i_k - скорость реакции разряда протонов, i_a - включаемый анодный ток, $d\eta/dt$ - скорость изменения перенапряжения после переключения тока /5/.

Измерения были проведены на электродах из никеля электронолучевой плавки, поверхность которых была зачищена тонким кварцевым порошком, в растворе $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + x \text{ N KI}$, где x варьировался от 0 до 0,1. Методика проведения опытов была аналогична описанной в /3,4/. Некоторые результаты измерений представлены на рис. 1 и 2.

Если концентрация I^- -ионов c_{I^-} не превышала $1 \cdot 10^{-3} \text{ N}$, рассчитанные по КПТ C, η -кривые имели форму, близкую к C, η -кривым, рассчитанным по КСП /4/, причем с ростом величины i_a

(увеличением скорости изменения потенциала) крутой подъем на C, η -кривых сдвигался в сторону менее отрицательных потенциалов. Это указывает на относительно малую обратимость процессов, которые вызывают появление этого участка на C, η -кривых. Если же $c_{I^-} \rightarrow 2 \cdot 10^{-3}$ н, на C, η -кривых появляется максимум, величина которого в некоторой степени зависела от величины i_a и заметно — от концентрации галогенида в растворе (рис.2). По-видимому, в этих растворах адсорбирующиеся анионы I^- существенным образом понижают скорость растворения никеля при

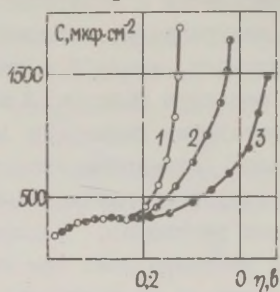


Рис.1.

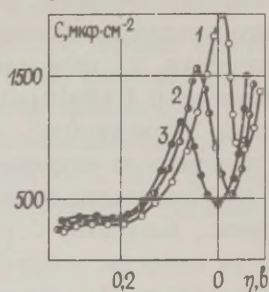


Рис.2.

Рис.1. C, η -кривые на никелевом электроде в 0,1 н H_2SO_4 + 0,001 н KI при $\eta_H = 0,4$ в: 1 — $i_a = 0$; 2 — $i_a = 0,07$; 3 — $i_a = 0,3$ ма/см².

Рис.2. C, η -кривые при $\eta_H = 0,4$ в и $i_a = 0,03$ ма/см² при концентрациях KI: 1 — 0,003; 2 — 0,03; 3 — 0,1 н.

высоких катодных потенциалах и начало резкого увеличения емкости, обусловленного растворением никеля, смещается в сторону более положительных потенциалов, а на C, η -кривых появляется максимум pseudоемкости, который, по-видимому, не связан с растворением металла. Этот максимум, как и pseudоемкость на C, η -кривых, рассчитанных по КСП и КИТ для растворов с меньшей концентрацией I^- -ионов, по всей вероятности, обусловлен ионизацией атомарного водорода, который вытесняется с поверхности никелевого электрода адсорбирующимся галогенидом. Обнаруженный в работе /6/ максимум на потенциодинамической i, φ -кривой, измеренной в растворе 1 н $HClO_4$ + 0,05 н HBr , по-видимому, обусловлен той же причиной.

Сределенный из площади под максимумом количество электричества ΔQ и изменение заполнения поверхности никелевого электрода атомарным водородом $\Delta \theta_H$ при $i_a = 0,03$ ма/см² и на-

чальном перенапряжении снятия КИТ $\eta_H = 0,4$ в представлены в таблице.

Таблица

c_{I^-} , M	ΔQ , мккул/см ²	Δe_H
0,003	190	0,20
0,03	115	0,12
0,1	90	0,10

С увеличением концентрации иодида в растворе максимум смещается в сторону более отрицательных потенциалов, а площадь под максимумом уменьшается (рис.2). Смещение максимума может быть обусловлено большей обратимостью посадки галогенида в растворах с большей c_{I^-} , или же посадкой больших количеств иодида уже при более отрицательных потенциалах. Возможно, что определенную роль играют оба фактора. Уменьшение ΔQ с ростом концентрации иодида обусловлено ростом адсорбции этих ионов при более высоких перенапряжениях, что вызывает вытеснение некоторого количества атомарного водорода с поверхности никеля уже при $\eta > 0,4$ в.

Сравнение количеств водорода, вытесняемого с поверхности никелевого электрода адсорбирующимися анионами Br^- и I^- при равном η_H , показывает, что иодид действительно вытесняет несколько больше водорода, чем бромид.

Л и т е р а т у р а

1. Э.И.Михайлова, З.А.Иофа, Электрохимия, 1, 107 (1965).
2. Э.И.Михайлова, З.А.Иофа, Электрохимия, 6, 231 (1970).
3. Л.В.Тамм, Ю.К.Тамм, В.Э.Паст, Электрохимия, 9, 1382 (1973).
4. Л.В.Тамм, Ю.К.Тамм, В.Э.Паст, Электрохимия (в печати).
5. Л.Тохвер, Ю.Тамм, В.Паст, Уч. зап. Тартуского гос.ун-та, вып.289, 3 (1971).
6. G.T.Burstein, G.A.Wright, J.Electroanalyt. Chem., 50, 399 (1974).

К ВОПРОСУ ОБ ИЗМЕРЕНИИ pH ПРИКАТОДНОГО СЛОЯ НИКЕЛЬ-ВОДОРОДНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Ю.К.Тамм, Л.В.Тамм

Тартуский государственный университет

Если в электрохимических процессах участвуют гидроксониевые или гидроксильные ионы, а исследования проводятся в слабых или нейтральных растворах, может произойти значительное изменение pH в приэлектродном пространстве электролита. Для определения pH раствора в приэлектродном пространстве pH_0 применяются различные методы [1], из которых наиболее широко распространены методы зондового электрода и металл-водородного электрода [1-3]. Метод металл-водородного электрода можно применить в том случае, если исследуемый электрод способен работать в качестве обратимого водородного электрода. Это условие хорошо выполняется в случае металлов группы платины, а в нейтральной и щелочной средах и в случае никеля. Основным преимуществом метода является то, что он позволяет определить pH непосредственно у поверхности электрода, чего практически не удастся сделать другими методами, и при этом не требуется ввода дополнительных электродов в пространство исследуемого электрода. Однако при использовании металл-водородного электрода необходимо решить целый ряд вопросов.

Рассмотрим более подробно случай катодного выделения водорода на никеле в слабых кислых средах. Разность потенциалов $\Delta\varphi$ между исследуемым электродом, который подвергается внешней поляризации, и электродом сравнения (обратимый водородный электрод в растворе исходного состава) складывается из нескольких компонентов

$$\Delta\varphi = \eta_{H_2} + \Delta\varphi_{\Omega} + \Delta\varphi_{pH} + \Delta\varphi_d,$$

где η_{H_2} — перенапряжение катодного выделения водорода при данной плотности тока, $\Delta\varphi_{\Omega}$ — омическое падение потенциала между исследуемым электродом и кончиком капилляра Лутгина электрода сравнения, $\Delta\varphi_{pH}$ — разность потенциалов, обусловленная изменением pH_0 — искомая величина, $\Delta\varphi_d$ — диффузионный потенциал на границе слоев раствора разного состава.

Если исследования проводятся в растворах со значительной концентрацией соли, то $\Delta\varphi_{\Omega}$ и $\Delta\varphi_d$ имеют малые значения и ими

можно пренебречь. Для определения $\Delta\varphi_{pH}$, из которого рассчитывается ΔpH по уравнению $\Delta pH = \Delta\varphi_{pH} / 0,058$, необходимо знать η_{H_2} . В том случае, если исследуемым электродом является металл с низким перенапряжением водорода (например, платина), этот вопрос отпадает, поскольку при всех плотностях тока η_{H_2} имеет малые значения, но в случае таких металлов, как никель, необходимо учитывать η_{H_2} . Для исключения η_{H_2} было предложено измерять потенциал никелевого электрода спустя 0,02 сек после отключения внешней поляризации [3]. Предполагается, что за это время перенапряжение водорода успеет снизиться до пренебрежимо малого значения. Однако эта рекомендация требует более подробного обоснования.

На рис. I представлены полулогарифмические кривые спада перенапряжения водорода на никелевом электроде после отключения внешней поляризации в кислом и щелочном растворах, в которых практически отсутствует концентрационная поляризация.

Измерения были проведены на никелевых электродах с механически зачищенной поверхностью по методике, описанной в [4, 5]. Из рисунка видно, что за 0,02 сек η_{H_2} успеет снизиться в кислой среде до 140–150 мВ, а в щелочной среде до 120–130 мВ и для полного спада η_{H_2} требуется значительно большее время.

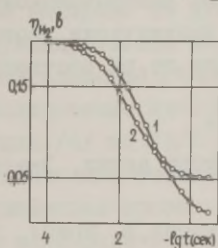


Рис. I.

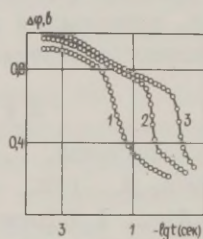


Рис. 2.

Рис. I. Кривые спада η_{H_2} в: 1 – 0,1 N H_2SO_4 ; 2 – 0,1 N кон.

Рис. 2. Кривые спада $\Delta\varphi$ в растворах 1 N K_2SO_4 + x N H_2SO_4 : 1 – x=0,03; 2 – x=0,01; 3 – x=0,005.

Из этого может сложиться впечатление, что проблема решается очень просто – надо увеличить время, после истечения которого определяется потенциал исследуемого электрода. Это возможно в тех случаях, когда приэлектродный слой раствора имеет достаточную устойчивость во времени, то есть после выключения внешней поляризации конвекция и диффузия не успевают су-

существенно изменить состав раствора в приэлектродном пространстве. Однако это условие далеко не всегда выполняется. На рис.2 представлены $\Delta\varphi$, $\lg t$ -кривые, измеренные на никелевом электроде в растворе $1,0 \text{ N K}_2\text{SO}_4 + x \text{ N H}_2\text{SO}_4$, где x изменялся от 0,03 до 0,005. Из рис.2 видно, что в ряде случаев существенное понижение потенциала исследуемого электрода происходит уже за 0,1 сек после отключения катодной поляризации. Крутой участок на $\Delta\varphi$, $\lg t$ -кривых отражает очень быстрое изменение pH_s . Сравнение наклонов верхних участков $\Delta\varphi$, $\lg t$ -кривых на рис.2 и рис.1 для щелочного раствора показывает, что заметное изменение pH_s начинается уже очень скоро после отключения поляризации, т.е. в рассматриваемой системе не удастся различить области спада η_{H_2} и $\Delta\varphi_{\text{pH}}$. Поэтому точное определение pH_s в растворах, в которых диффузионный слой имеет малую устойчивость, при помощи никель-водородного электрода не представляется возможным.

Можно провести приблизительную оценку pH_s . Если из $\Delta\varphi$, которая измерена сразу после отключения внешней поляризации ($t < 10^{-4}$ сек), вычесть η_{H_2} при данной плотности тока, то из полученной величины $\Delta\varphi_{\text{pH}}$ можно рассчитать pH_s . η_{H_2} можно определить из поляризационных измерений на том же электроде в щелочном растворе, в котором отсутствует концентрационная поляризация, поскольку в щелочной среде практически отсутствует зависимость перенапряжения водорода от pH раствора /5/.

Л и т е р а т у р а

1. Р.Г.Головчанская, Г.А.Селиванова, Итоги науки, Электрохимия 1968, М., 1970, с.96.
2. В.Л.Хейфец, А.Л.Ротинян, Т.М.Овчинникова, Ж. прикл. химии, 28, 480 (1955); М.С.Черновьянц, А.И.Золотов, К.Н.Багдасаров, П.Н.Коваленко, А.Л.Ротинян, Ж. прикл. химии, 43, 698 (1970).
3. С.И.Березина, Г.С.Воздвиженский, Ж. прикл. химии, 24, 832 (1951); С.И.Березина, А.Ш.Валеев, Г.С.Воздвиженский, Т.Н.Гречухина, Г.П.Дезидерьев, Ж. физ. химии, 29, 237 (1955); Н.Т.Кудрявцев, М.М.Ярлыков, М.М.Мельникова, Ж.прикл.химии, 38, 545 (1965).
4. Л.Тохвер, Ю.Тамм, В.Паст, Уч.зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 3 (1971).
5. Л.Тамм, Ю.Тамм, В.Паст, Уч.зап. Тартуского гос.ун-та (в печати).

РОЛЬ АДСОРБЦИИ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ
 α, β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Л.А.Таран, С.И.Березина, Л.Г.Смоленцева, В.А.Лихачев

Институт органической и физической химии
им. А.Е.Арбузова АН СССР

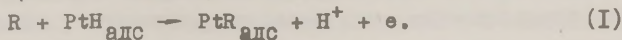
Электрохимическое восстановление рассматриваемых в настоящей работе бензальацетона, халкона и коричневого альдегида детально изучено на капельном ртутном электроде /1-2/. Исследование восстановления этих соединений на твердых электродах позволило установить ряд особенностей процесса, связанных с адсорбцией водорода и органических частиц.

Опыты проводились в 0,4 N растворе H_2SO_4 ($pH=0,8$), содержащем 0,005-0,05 M деполаризатора, растворителями служили этиловый спирт для бензальацетона и коричневого альдегида и диоксан для халкона (40 об%). Условия подготовки электродов и растворов описаны в /3/.

Было установлено /3/, что процесс протекает по электрокаталитическому механизму с образованием продуктов присоединения водорода по двойной связи. Скорость восстановления исследуемых веществ на Pt уменьшается в ряду: бензальацетон > коричневый альдегид > халкон.

Исследование адсорбции бензальацетона /3/ и коричневого альдегида /4/ на Pt/Pt-электроде потенциодинамическим методом позволило высказать предположение о разном характере взаимодействия органических молекул с дегазированной поверхностью электрода и с поверхностью, содержащей заранее адсорбированный водород. На обезгаженной поверхности адсорбция сопровождается деструкцией органических молекул, что приводит к появлению адсорбированного водорода. В водородной области потенциалов этот процесс менее вероятен. Процесс электрохимического гидрирования указанных соединений исключает деструкцию адсорбированных молекул.

Как было показано впервые Конвеем /5/, хемосорбция некоторых органических веществ (R) на Pt при φ_T 0,05-0,35 в проиходит по реакции замещения ранее адсорбированного водорода с последующей его ионизацией по схеме (I)



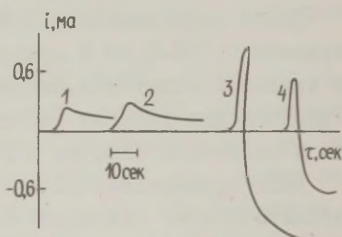
Соответствующий этому процессу анодный ток может быть зафиксирован при изучении адсорбции в потенциостатических условиях по методу /6/. Появление нестационарного анодного тока может быть также связано с процессом окисления атомов водорода, образующихся в процессе диссоциативной адсорбции органических молекул в области потенциалов двойного слоя /6/.

Можно было ожидать, что адсорбция исследуемых веществ в потенциостатических условиях будет характеризоваться появлением анодного тока как в двойнослойной, так и в водородной областях потенциалов.

На рис. I приведены кривые изменения тока во времени, характеризующие адсорбцию бензальацетона (кривые 1,3) и коричневого альдегида (2,4) при φ_r 400 и 50 мВ.

Рис. I.

Изменение тока во времени после начала адсорбции бензальацетона (1,3) и коричневого альдегида (2,4) при $\varphi_r=400$ мВ (1,2) и 50 мВ (3,4) на Pt/Pt-электроде. $C_{\text{деполяризатор}}=5 \cdot 10^{-3}$ М.



Из рисунка видно, что имеет место появление нестационарных анодных токов, причем при потенциалах водородной области анодный ток переходит в катодный. Это связано с процессом гидрирования органических молекул. Сравнение кривых 3 и 4 показывает, что в сопоставимых условиях эксперимента гидрирование бензальацетона протекает более активно, чем коричневого альдегида. Это согласуется с данными изучения кинетики электрохимического восстановления указанных соединений в стационарных условиях электролиза /4/ и указывает на то, что различие в скоростях восстановления обусловлено прежде всего адсорбцией исходных веществ, а не блокированием поверхности электрода продуктами реакции.

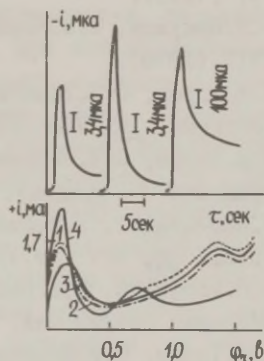
Детальное исследование адсорбции халкона затруднено крайне низкой его растворимостью в водных и спиртово-водных растворах. На основании потенциодинамического исследования адсорбции халкона в водно-диоксановом растворе /7/ было высказано предположение, что малая скорость его восстановления связана с низкой концентрацией $H_{\text{адс}}$ на поверхности Pt.

В /3/ нами было установлено различное влияние кислотности раствора на скорость восстановления бензальацетона на Pt- и Rh-электродах и сделано предположение, что это связано с особенностями электрохемосорбционного поведения кетона. Исследование адсорбции производилось потенциодинамическим методом и методом измерения нестационарных токов. На основании результатов, полученных с помощью потенциодинамического метода, сделан вывод о более сильном деструктивном воздействии на бензальацетон Pt по сравнению с Rh.

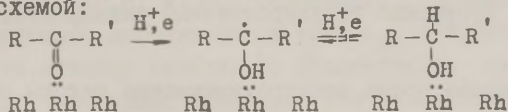
Результаты измерения нестационарных токов в потенциостатических условиях приведены на рис.2.

Рис.2.

Изменение тока во времени после начала адсорбции бензальацетона на Rh/Rh-электроде при φ_r : 1- 400; 2 - 260; 3 - 50 мВ и соответствующие потенциодинамические кривые, полученные после записи нестационарных токов при $dv/dt = 20$ мВ/сек (1,2,3); 4 - потенциодинамическая кривая для 0,4 N раствора H_2SO_4 . $c = 5 \cdot 10^{-3}$ М.



Из рисунка видно, что, в отличие от Pt, адсорбция бензальацетона на Rh сопровождается появлением нестационарных катодных токов. Возникновение катодных токов на Rh можно, видимо, объяснить тем, что бензальацетон, адсорбируясь на электродной поверхности, подвергается частичному восстановлению, как это наблюдалось Конвеем /8/ при адсорбции нитрилов на Pt. Можно предположить, что бензальацетон адсорбируется на Rh за счет π -взаимодействия, осуществляющегося путем спаривания d-электронов Rh и высвобождения одной из пяти d-орбиталей. При этом молекула бензальацетона поляризуется с распределением заряда на кислороде. Протекающий катодный процесс может быть представлен схемой:



На Pt с d⁹ структурой аналогичный процесс менее вероятен.

Таким образом, хемосорбционные процессы на Pt отличаются от таковых на Rh. На Pt адсорбция бензальацетона при φ_r водо-

родной области происходит путем анодного замещения водорода, в то время как на Rh она связана с одноэлектронной окислительно-восстановительной реакцией. При этом кислотность раствора существенно не влияет на адсорбционные процессы на Rh. Это обстоятельство позволяет объяснить незначительное влияние pH на скорость восстановления бензальацетона на Rh, в то время как на Pt это влияние существенно /3/.

Л и т е р а т у р а

1. A.Ryvolova-Keiharova, P.Zuman, J. Electroanalyt. Chem., 21, 197 (1969).
2. В.Н.Никулин, Н.М.Каргина, Ю.М.Каргин, Ж. общей химии, 43, 2712 (1973).
3. Л.А.Таран, С.И.Березина, Л.Г.Смоленцева, В.А.Лихачев, Электрохимия, 10, 785 (1974).
4. Л.А.Таран, С.И.Березина, Л.Г.Смоленцева, Ю.П.Китаев, Электрохимия (в печати).
5. V.Macdonald, B.E.Conway, H.A.Kozlowska, J.Electroanalyt. Chem., 32, 477 (1971).
6. В.С.Багоцкий, Ю.Б.Васильев, Сб. "Успехи электрохимии органических соединений", М., Изд-во "Наука", 1966, с.38.
7. Л.А.Таран, С.И.Березина, Л.Г.Смоленцева, Ю.П.Китаев, Изв. АН СССР, сер.хим., 2611 (1974).
8. H.Angerstein-Kozlowska, V.Macdonald, B.E.Conway, J.Electroanalyt. Chem., 32, 287 (1972).

К ВЫБОРУ МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗАТОРА КИСЛОРОДА

Т.Т.Тенно, В.Э.Паст, И.Я.Раудсепп

Тартуский государственный университет

В последнее время электрохимические методы, основанные на измерении предельного диффузионного тока восстановления кислорода на катоде электродной системы, нашли широкое практическое применение для определения концентрации кислорода в

жидкостях и в газовых смесях. В соответствующих электродных системах в качестве катода преимущественно применяются благородные металлы Pt, Ag, Au и др. /I-8/. В качестве анода в гальванических анализаторах кислорода чаще всего используются Pb, Cd, Zn /I-7/. Электрохимические характеристики измерительного элемента (электрохимический компонент инерционности, стабильность потенциала катода и др.) зависят от материала электродов. Поэтому для улучшения эксплуатационных характеристик анализаторов кислорода представляет несомненный интерес исследование значения материала электродов в работе анализатора.

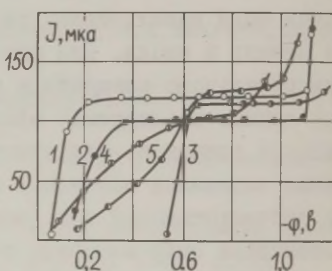
В настоящей работе изучались характеристики гальванических датчиков концентрации кислорода, при конструировании которых были использованы различные металлы и сплавы в качестве катода и анода. Для выяснения режима работы электродов и измерительного элемента в целом были измерены поляризационные кривые исследуемых электродов непосредственно в измерительном элементе. Для этого с помощью внешнего источника питания задавался потенциал индикаторного электрода и измерялся соответствующий ток (скорость реакции) на этом электроде. Потенциалы были измерены по отношению к каломельному электроду. Перед каждым измерением датчик проверялся на отсутствие нулевой ошибки, т.е. на отсутствие остаточного тока датчика кислорода.

Поляризационные кривые для катодов из серебра, золота, меди, никеля, сплава нихрома, представленные на рисунке, имеют горизонтальные участки предельного диффузионного тока кислорода. Интервал потенциалов, в котором реализуется предельный диффузионный режим процесса электровосстановления кислорода (при постоянном предельном токе i_d), равняется для золота $-0,15 \div -0,9$ в, для серебра $-0,3 \div -0,9$ в и является значительно более узким для других индикаторных электродов (Cu, Ni, нихром). В случае всех названных катодов потенциал вспомогательного кадмиевого электрода $\text{Cd}/\text{Cd}(\text{OH})_2$ в концентрированном растворе КОН ($-0,81$ в) соответствует горизонтальному участку предельного диффузионного тока i_d , величина которого в этой области линейно зависит от концентрации кислорода во внешней среде. Необходимо отметить, что на перечисленных металлах при потенциале вспомогательного кадмиевого электрода не происходит катодного выделения водорода, нарушающего пропорциональность предельного тока электровосстановления кис-

лорода и его концентрации.

Данные поляризационных измерений свидетельствуют о принципиальной возможности использования всех вышеуказанных катодов в сочетании с кадмиевым анодом в растворе КОН для создания электрохимических анализаторов кислорода. С точки зрения улучшения динамических характеристик анализатора для выяснения применимости вышеуказанных материалов катода в анализаторах кислорода были сняты кривые инерционности измерительных элементов (параллельно с поляризационными измерениями). Сравнение кривых инерционности показывает, что скорость реагирования измерительных элементов с различными материалами катода на резкое изменение концентрации кислорода

Рис. Поляризационные кривые катода измерительного элемента. Материал катода: 1 - Au, 2 - Ag, 3 - Cu, 4 - Ni, 5 - никром; анод - Cd в 27 % КОН, оболочка из полиэтилена, толщина 80 мкм.



во внешней среде почти не зависит от материала при относительно невысоких сопротивлениях во внешней цепи измерительного элемента. С повышением сопротивления внешней цепи (200 ом и больше) быстродействие элементов с катодами из никеля и никрома ухудшается незначительно, а с катодами из серебра, золота и меди - довольно заметно. Различие в скоростях реагирования датчиков при повышенных сопротивлениях внешней цепи может быть обусловлено нестабильностью потенциала индикаторного электрода при резком изменении тока, соответствующем резкому изменению концентрации кислорода во внешней среде. Нестабильность потенциала индикаторного электрода сводится к повышению поляризуемости катода и изменению состояния его поверхности. Время, требуемое для исчезновения поляризации и восстановления стационарного состояния поверхности, больше при большом электрическом сопротивлении внешней цепи элемента и оно значительно зависит от электрохимических свойств металла катода.

Повышение омического сопротивления внешней цепи ограничено шириной области потенциалов предельного диффузионного тока, поэтому произведение тока i_d на внешнее сопротивление R_H не должно превышать разницу потенциалов вспомогательного электрода и потенциала, соответствующего началу области предельного диффузионного тока. Нарушение этого условия вызывает выход датчика из режима предельного диффузионного тока и нарушение линейной зависимости между концентрацией кислорода и током измерительного элемента.

В исследованном диапазоне значений параметров (температура, концентрация кислорода и величина поверхности индикаторного электрода) максимально допустимое значение произведения $i_d R_H$ составляло для никрома 220 мв, для серебра значение больше, но по техническим причинам установление точного его значения затруднено. Большие значения $i_d R_H$ позволяют применять во внешней цепи нагрузки с большими внутренними сопротивлениями и расширяют возможности практического применения рассматриваемых датчиков кислорода. Но существенное дополнительное ограничение на величину $i_d R_H$ налагается динамическими характеристиками, из-за чего в ряде случаев необходимо уменьшать величину R_H для обеспечения достаточного быстродействия анализатора кислорода.

С точки зрения работы анализатора важным фактором является также выбор материала вспомогательного электрода. Потенциал анода должен быть достаточно отрицательным для при-
давания индикаторному электроду потенциала, при котором восстановление кислорода происходит в режиме предельного диффузионного тока. Долговечность и стабильность работы гальванического датчика кислорода также в большой степени определяются способностью вспомогательного электрода окисляться с достаточной скоростью при данном потенциале. В качестве вспомогательного электрода в данной работе, кроме кадмия, применялись также свинец, сплавы свинца с кадмием, железо и сурьма.

При использовании в качестве вспомогательного электрода свинца в растворе КОН плато предельного диффузионного тока на поляризационной кривой сравнительно узко. Оно становится шире и динамические характеристики улучшаются при замене КОН на смесь электролитов $Na_2CO_3 + KHSO_3$.

Применение железа и сурьмы в качестве материала вспомо-

гательного электрода не дало положительных результатов, поскольку соответствующие электроды являются сравнительно хорошо поляризуемыми и не могут быть применены для создания стабильного потенциала на индикаторном электроде для протекания реакции восстановления кислорода.

Введение в состав свинцового вспомогательного электрода некоторого количества кадмия смещает потенциал вспомогательного электрода в отрицательную сторону. При этом время установления стационарного тока датчика на сплавах Pb+Cd меньше, чем в случае свинцового электрода, но больше, чем в случае кадмиевого вспомогательного электрода. Сравнение скорости реагирования датчиков с анодами из Cd, Pb и их сплавов не дало существенно отличающихся результатов в растворе KOH.

Л и т е р а т у р а

1. F.Tödt, Elektrochemische Sauerstoffmessungen, Walter de Gruiter & Co, Berlin, 1958.
2. K.H.Mancy, D.A.Okun, C.N.Reilley, J.Electroanalyt.Chem., 4, 65 (1962).
3. G.Petit, Chem.Techn., 8, 14 (1962).
4. Э.И.Конник, И.Л.Мордухович, Электрохимия, 5, 1303 (1969).
5. Э.И.Конник, А.А.Кузьмин, Ж. аналитич. химии, 24, 1571 (1969).
6. Р.Марвет, И.Раудсепп, Т.Тенно, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 100 (1969).
7. D.R.Kendell, Anal.Chem., 43, 944 (1971).
8. S.Aiba, S.I.Huang, Chemical Engineering Science, 24, 1149 (1969).

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА НАТРИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

К. И. Тихонов, В. И. Мамзев

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Для теории элементарного акта электродных реакций значительный интерес представляют исследования электрохимических реакций в растворителях с различными диэлектрическими проницаемостями. С этой целью было исследовано электрохимическое поведение натриевого электрода в растворах перхлората натрия в диметоксизтане (ДМОЭ, $\epsilon = 3,5$), тетрагидрофуране (ТТФ, $\epsilon = 7,5$), пропиленкарбонате (ПК, $\epsilon = 65$) и смесях тетрагидрофурана с пропиленкарбонатом.

Осушка растворителей осуществлялась путем многократной перегонки со сплавом Na-K, пропиленкарбонат перегонялся под вакуумом. Перхлорат натрия перекристаллизовывался из соответствующего растворителя, а затем сушился в pistolетной сушилке Филера. Содержание воды в рабочих растворах составляло менее 10^{-3} %. Критерием хорошей очистки растворов считалась длительная сохранность металлического блеска поверхности натрия. ДМОЭ и ТТФ во избежание образования перекисей все время находились в контакте с металлическим натрием. Работы проводились в металлическом боксе, заполненном осушенным гелием "в.ч." или аргоном "ос.ч.". Снятие поляризационных характеристик проводилось в трехэлектродной ячейке, электрод сравнения и вспомогательный - натриевые. Рабочий электрод - торцевой, из металлического натрия, запрессованного в стеклянную трубку.

В растворах ТТФ и ДМОЭ были сняты стационарные катодные и анодные поляризационные кривые: в катодную сторону до достижения предельного тока, в анодную - до достижения тока пассивности. Величина катодного предельного тока пропорциональна концентрации перхлората натрия, а величина энергии активации, определенная из зависимости катодного предельного тока от обратной температуры, составляет для исследованных растворов 3,5-4,0 ккал/моль, что указывает на его диффузионную природу. Ввиду сравнительно быстро наступающих диффузионных ограничений обрабатывались начальные участки полири-

зационных кривых. В координатах Аллена-Хиклинга зависимость η от $\lg \{1/[1-\exp(F\eta/RT)]\}$ линейна в интервале перенапряжений +80-100 мВ, учет концентрационной поляризации в катодном процессе позволяет linearизовать эту зависимость до -300 мВ. Коэффициенты переноса в ДМОЭ и ТТФ не зависят от концентрации и температуры и равны $\alpha=\beta=0,5$. Величины токов обмена в исследованных растворах приведены в таблицах I и 2.

Таблица I

Зависимость тока обмена от концентрации перхлората натрия.
Температура +20°C

с, М	i_0 , а/см ²		
	ДМОЭ	ТТФ	ПК
0,1	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$
0,3	-	$4,2 \cdot 10^{-4}$	-
0,5	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
1,0	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$

Таблица 2

Зависимость тока обмена от температуры.
Концентрация перхлората натрия 0,5 М.

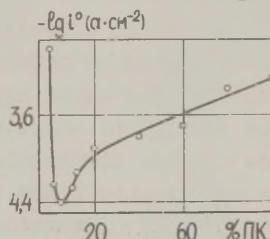
t°, C	i_0 , а/см ²		
	ДМОЭ	ТТФ	ПК
-20	$2,3 \cdot 10^{-5}$	-	-
-10	-	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
0	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$
+10	-	-	$1,6 \cdot 10^{-4}$
+20	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$

Токи обмена в ПК найдены из микрополяризационных измерений при перенапряжениях ± 12 мВ и совпадают с токами обмена, полученными из импедансных измерений.

В смешанных растворах ПК с ТТФ зависимость тока обмена от состава смешанного растворителя (при концентрации перхлората натрия 1,0 М) проходит через минимум (рис.). Этот эффект ранее [1] наблюдался для смесей протонного-апротонного растворителей и связан с пересольватацией катиона при разряде. В

смесях ПК с ТТФ при низких концентрациях ПК, по-видимому, происходит преимущественная адсорбция ПК на поверхности натриевого электрода, в то время как в растворе преимущественно ионы сольватированы молекулами ТТФ. Энергия активации при равновесном потенциале для смеси ТТФ+5 % ПК равна 13,8 ккал/моль. Коэффициенты переноса для смешанных растворов, определенные по тафельскому участку анодной поляризационной кривой, равны 0,5. Повышение концентрации перхлората натрия от

Рис. Зависимость тока обмена от концентрации ПК в смеси ПК+ТТФ.



0,1 до 1 М приводит к снижению перенапряжения для растворов ДМОЭ на 88 мВ, ТТФ на 66 мВ, что, вероятно, связано с участием в процессе разряда недиссоциированных молекул или ионных пар. Из сравнения величин токов обмена и энергий активации при равновесном потенциале (ДМОЭ – 10 ккал/моль, ТТФ – 12 ккал/моль, ПК – 10 ккал/моль) видно, что они сравнительно мало меняются при изменении диэлектрической постоянной растворителя. При уменьшении диэлектрической постоянной растворителя, как это следует из уравнения /2/

$$E_B = \kappa (I/\varepsilon_{\text{оп}} - I/\varepsilon_{\text{ст}}) F(R, a)$$

величина $(I/\varepsilon_{\text{оп}} - I/\varepsilon_{\text{ст}})$ при переходе от ПК к ДМОЭ уменьшается в 2–2,5 раза. Рассмотрение молекулярной структуры растворителей показывает, что этот эффект может быть компенсирован небольшим изменением R , что и приводит к близким значениям энергий активации в исследованных растворителях.

Выражаем глубокую благодарность профессору А.Л.Ротиняну за постоянное внимание к работе и обсуждение результатов.

Л и т е р а т у р а

1. W.Jaenicke, P.H.Schweitzer, Z.physik.Chem., **52**, 104 (1967).
2. Ю.И.Харкац, Г.М.Чониашвили, Электрохимия, **II**, 172 (1975).

К СТРОЕНИЮ ГРАНИЦЫ ПЛАТИНОВЫЙ ЭЛЕКТРОД/РАСТВОР ПРИ ВЫСОКИХ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ

Ю.М.Тюрин, Л.А.Смирнова, Г.Ф.Володин,
В.И.Наумов, Ю.В.Батталова

Горьковский политехнический институт им. А.А.Жданова

Первая часть сообщения посвящена рассмотрению закономерностей и причин адсорбции органических веществ на платине при высоких положительных потенциалах. Это явление, обнаруженное на примере непредельных углеводородов /1/, присуще и другим классам органических соединений /2-6/. Оно характерно и для окисленного родия /7/. В работах /2,4,8/ показано, что при наличии специфического влияния природы адсорбата наблюдается следующая общность: 1) на платине на фоне $I \text{ в } H_2SO_4$ имеются две области адсорбции при $1,6 \leq \varphi \leq 2,6 \text{ в}$ и $2,6 < \varphi < 3,5 \text{ в}$ с максимумом адсорбируемости вблизи 2,2 и 3,0 в; 2) области адсорбции коррелируются по потенциалам с областями, характеристическими превращений кислородных пленок на платине; в частности, первая область адсорбции начинается в зоне потенциалов, отвечающих образованию на электроде нового, так называемого окисла второй формы, а первый максимум адсорбируемости приходится на начало области предельных заполнений.

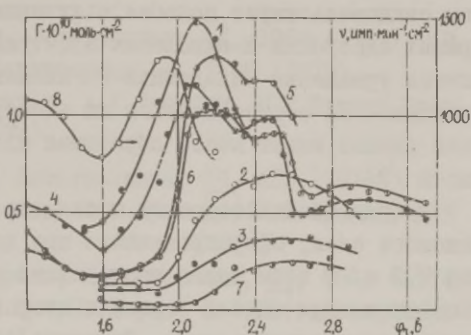
Дополнительное подтверждение этих положений получено нами радиохимически при измерении адсорбции некоторых кислот и спиртов (рис.1.), меченных в α -положение углеродом C^{14} на фоне серной кислоты и $NaOH$. Измерения выполнены методом "по электроду". Обнаружено, что в щелочной среде максимум адсорбируемости, как и начало области предельных заполнений смещены в положительную сторону относительно кислой среды. Отмечая выше общность позволяет считать, что преобладающей причиной в изменении адсорбируемости органических веществ с потенциалом является изменение строения границы электрод/раствор.

С целью выяснения возможных причин появления обособленных областей адсорбции на окисленной платине радиохимически выполнены измерения необратимой адсорбции катиона Cs^+ (Cs^{134}) и серной кислоты ($H_2S^{35}O_4$), а также измерены краевые углы пьезоэлектрического выделения кислорода в зависимости от потенциала электрода. Показано, что 1) в области первого максимума ад-

сорбции имеет место чередование максимумов адсорбируемости Cs^+ и HSO_4^- , причем при $\varphi=1,75; 2,25; 2,1$ и $2,45$ в $\Gamma_{\text{HSO}_4^-}=\Gamma_K$;

Рис.1.

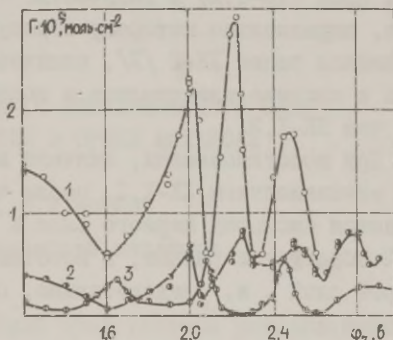
Адсорбция гексилового (1), этилового (2) и метилового (3) спиртов, н-капроновой (4), н-масляной (5), пропионовой (6 и 7) и янтарной (8) кислот на платине на фоне $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (1,4-6,8) и 1 N NaOH (2,3 и 7) при 25°C . Концентрация адсорбата: $5 \cdot 10^{-3}$ (1 и 4), $1 \cdot 10^{-2}$ (5 и 6); $1,3 \cdot 10^{-2}$ (7 и 8) и $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (2 и 3).



2) с увеличением концентрации серной кислоты, при сохранении общего хода зависимости $\Gamma_{\text{HSO}_4^-}$, φ_{ox} -кривых, адсорбция кислот возрастает (рис.2.). Установлено также, что при потенциалах

Рис.2.

Адсорбция HSO_4^- (1 и 2) и Cs^+ (3) на платине из растворов $10 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (1) и $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ N Cs}_2\text{SO}_4$ (2 и 3) при 25°C .



максимальной адсорбции $\varphi=2,2$ в в кислоте и $\varphi=2,4$ в в щелочи краевые углы проходят через максимум и, следовательно, здесь смачиваемость электрода электролитом минимальна.

По-видимому, область адсорбции органических веществ при $1,6-2,4$ в на платине является областью, в которой плотность свободного заряда поверхности не велика, а удельная свободная энергия границы электрод/раствор максимальна. Это позволяет предполагать, что вблизи максимума адсорбируемости органических веществ имеется точка нулевого заряда окислен-

кой платины, а двойной слой диффузен, что в целом благоприятствует внедрению органических частиц в двойной слой (первый этап адсорбции). В дальнейшем адсорбат (или продукт его деструкции) может необратимо включаться в окисную пленку, о чем свидетельствует подобие полученных нами кинетических кривых адсорбции и окисления электрода: оба процесса подчиняются уравнению Зельдовича-Рогинского и завершаются одновременно. На образовавшейся на электроде кислород-органической пленке имеет место обратимая адсорбция органических веществ /9/.

Вторая часть сообщения посвящена рассмотрению модели окисного слоя, сформированного при потенциалах положительнее 1,2 в. В этом плане исследована кинетика образования-восстановления окисла первой и второй форм на платине в потенциостатическом режиме. Отмечена следующая, различающаяся по кинетике, последовательность процессов. При окислении в начале образуется первый слой хемосорбированного кислорода (ХК-1,1) с формальной стехиометрией $Pt:O=1:1,1-1,3$, почти не зависящей от состава и концентрации раствора (H_2SO_4 , $HClO_4$, HNO_3 , H_3PO_4 , HCl , $NaOH$). Затем хемосорбируется кислород второго слоя (ХК-1,2) в количестве $\sim 0,4-0,6$ от первого монослоя, параллельно которому образуется особая форма окисла, названная ранее ХК-2 /2/, количество которой зависит от природы и состава электролита и достигает своего предела раньше, чем ХК-1,2.

При восстановлении, вначале исчезает кислород в количестве эквивалентном ХК-1,2, после чего параллельно восстанавливаются кислород первого слоя и ХК-2. Таким образом, окисел ХК-2 образуется раньше, а восстанавливается позднее, чем второй слой, и, следовательно, он "врастает" вглубь второго слоя ХК.

Результаты обсуждены на базе модели окисного слоя, в которой предполагается, что первый монослой не является плотнотонизирующим из-за различия параметров окисла и поверхности платины. Это приводит, с одной стороны, к окислению атомов платины, находящихся во втором подповерхностном слое металла, с другой - к появлению дефектов, являющихся местами образования окисла второй формы и преимущественной адсорбции органических веществ.

Л и т е р а т у р а

1. Л.А.Миркин, М.Я.Фишин, ДАН СССР, 154, 1168 (1964); А.Г.Корниенко, Л.А.Миркин, М.Я.Фишин, Электрохимия, 4, 69 (1968).
2. Ю.М.Тюрин, Г.Ф.Володин, Электрохимия, 5, 1203 (1969); Ю.М.Тюрин, Г.Ф.Володин, Электрохимия, 6, 1186 (1970).
3. Л.А.Миркин, В.Е.Казаринов, А.Г.Дубинин, М.Я.Фишин, Электрохимия, 10, 1303 (1974).
4. В.И.Наумов, Ю.М.Тюрин, Электрохимия, 10, 413 (1974).
5. В.Е.Казаринов, Л.А.Миркин, А.Г.Дубинин, М.Я.Фишин, ДАН СССР, 208, 1130 (1973).
6. В.Е.Казаринов, В.Н.Андреев, Электрохимия, 10, 1561 (1974).
7. Ю.М.Тюрин, В.И.Наумов, Вяч.Н.Флеров, Ю.В.Батталова, Электрохимия, 10, 1119 (1974).
8. Л.А.Миркин, Ю.М.Тюрин, Сб. "Электросинтез и механизм органических реакций", М., Изд-во "Мир", 1972, с.181.
9. Ю.М.Тюрин, Г.Ф.Володин, Л.А.Смирнова, Ю.В.Батталова, Электрохимия, 9, 332 (1973).

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА СВИНЦОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В СРЕДЕ МЕТАНОЛА

Э.Н.Ушакова, В.Ф.Иванов

Тульский политехнический институт

Ранее в работе /1/ нами были представлены результаты измерений емкости двойного слоя на границе свинец/концентрированные растворы солей в неводных растворителях (этанол, диметилформамид, формамид). Была показана аналогия в строении двойного слоя на ртутном и свинцовом электродах.

С целью расширения представлений о структуре двойного электрического слоя на границе свинец/неводные растворы солей в данной работе приведены некоторые количественные оценки параметров двойного слоя для случая разбавленных метабольных растворов.

Измерения дифференциальной емкости проводились на поли-

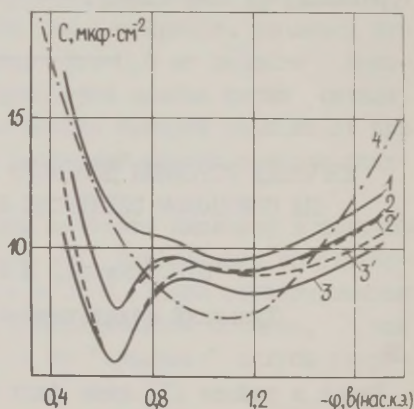
рованном свинцовом электроде с помощью моста переменного тока Р-568 при частоте 210 гц и температуре 25°C. Потенциал свинцового электрода измерялся по отношению к водному насыщенному каломельному электроду.

Для получения хорошо воспроизводимых результатов применялась длительная продувка рабочего раствора водородом с целью удаления следов хорошо растворенного в метаноле кислорода.

Зависимости дифференциальной емкости от потенциала свинцового электрода при различных концентрациях КФ в метаноле (от 0,001 N до 0,1 N) приведены на рис. I. Здесь же приведена C, φ -кривая, полученная нами для 0,01 N раствора КФ в этаноле (кривая 4). Значения емкости в исследуемой области потенциалов были устойчивыми во времени и воспроизводились с достаточной точностью в повторных опытах. Дисперсия емкости при изменении частоты от 210 гц до 1000 гц в исследуемых растворах не превышала 2-3 %. Из рис. I видно, что на емкостных кривых в разбавленных растворах КФ в метаноле, в отличие от этанола, на свинце имеется четкий минимум, глубина которого

Рис. I.

Кривые дифференциальной емкости свинца при различных концентрациях КФ в метаноле: 1 - эксп. в 0,1 N; 2 - эксп. в 0,01 N; 2' - теорет. в 0,01 N; 3 - эксп. в 0,001 N; 3' - теорет. в 0,001 N; 4 - эксп. в 0,01 N КФ в этаноле.



увеличивается по мере разбавления раствора. Причем, потенциал минимума C, φ -кривых (кривые 1-3) не зависит ни от частоты переменного тока, ни от концентрации КФ в метаноле. Следовательно, можно предположить, что в области потенциала минимума C, φ -кривой КФ является поверхностно неактивным и этот минимум связан с диффузностью двойного слоя; поэтому по его положению можно определить потенциал нулевого заряда свинцового электрода. В разбавленных растворах КФ в метаноле, он оказался равным $-0,68 \pm 0,02$ в (нас.к.э.). Полученное значение

$\varphi_{\varepsilon=0}$ на 0,13 в положительнее, чем точка нулевого заряда свинца в водных растворах $\text{NaF}/2/$. Отметим, что на такую же величину смещен в положительную сторону потенциал нулевого заряда на ртутном /3/ и висмутовом /4/ электродах.

Поэтому можно предположить, что природа металла существенно не влияет на ориентацию молекул CH_3OH в двойном электрическом слое отрицательным концом к поверхности электрода. Подобная ориентация диполей метанола была экспериментально доказана Гарниш и Парсонсом /5/. Нами была проведена количественная проверка представлений Грэма /6/ о независимости емкости плотного слоя от концентрации электролита для случая разбавленных метанольных растворов KF , т.е. представлений об отсутствии специфической адсорбции ионов фтора на свинце в этой системе. Емкость диффузного слоя определялась по теории Гуи-Чапмена как функция заряда поверхности по уравнению

$$C_D = (F/2RT) \sqrt{Ac + \varepsilon^2}, \quad (I)$$

где $A = 2RTD/\pi$, c - концентрация электролита, моль/л; ε - плотность поверхностного заряда в мккул/см²; $T = 298^\circ\text{K}$, при которой диэлектрическая постоянная метанола $D = 32,5$ /3/. Емкость плотного слоя C_T определялась из соотношения

$$C_T^{-1} = C^{-1} - C_D^{-1}. \quad (2)$$

Расчет потенциалов, соответствующих данному заряду поверхности, проводился численным интегрированием по уравнению

$$\varphi = \varphi_{\varepsilon=0} + \int_0^\varepsilon C^{-1} d\varepsilon. \quad (3)$$

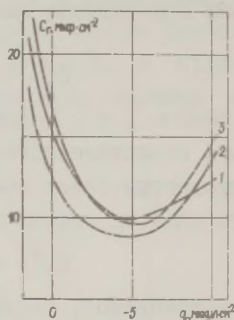
На рис. I представлены рассчитанные по методу Грэма /7/ кривые дифференциальной емкости в 0,01 и 0,001 N KF в CH_3OH на свинце (кривые 2' и 3'). Для расчета использовались значения емкости плотного слоя, полученные из наших экспериментальных данных для 0,1 N KF . Небольшие расхождения между экспериментальными и теоретически рассчитанными кривыми дифференциальной емкости (рис. I), особенно в случае 0,001 N раствора, связаны, вероятно, либо с погрешностями измерений емкости в разбавленных растворах, либо с кристаллографической неоднородностью поверхности свинцового электрода. Нами был применен еще один метод проверки применимости теории двойного электрического слоя к исследуемым системам - графический метод Парсонса, Зобеля /7/. Согласно этому методу зависимость обратных значений экспериментально определенной емкости двой-

ного слоя при постоянном заряде поверхности (C^{-I}) от обратных значений емкости диффузного слоя (C_D^{-I}) при изменении концентраций выражена прямой линией, что указывает на то, что КР на свинце в среде метанола не проявляет поверхностной активности. Эта зависимость, к тому же позволила определить коэффициент шероховатости поверхности свинцового электрода f по тангенсу угла наклона этой прямой. Величина f для нашего случая равна 1,16, что находится в хорошем соответствии с величиной $f=1,15$, полученной на свинце Рыбалка /8/ для разбавленных водных растворов. Это соответствие можно объяснить тем, что коэффициент f зависит только от состояния поверхности самого электрода и не связан с особенностями в строении двойного электрического слоя.

На рис.2 приведено сравнение емкости плотного слоя для растворов КР в метаноле на свинце с аналогичными данными для

Рис.2.

Кривые емкости плотного слоя в растворе КР в метаноле: 1 - на свинце; 2 - на ртути /3/; 3 - на висмуте /4/.



ртути /3/ и висмутового /4/ электродов. Достаточно хорошее сходство между $C_{пл}, \varepsilon$ -зависимостями свидетельствует о близости структуры плотной части двойного электрического слоя на границе этих трех металлов с разбавленными метанольными растворами КР, о поверхностной инактивности фтор-иона в этих системах и стабильности свойств монослоя диполей растворителя.

Л и т е р а т у р а

1. З.Н.Утасова, В.Ф.Иванов, Электрохимия, **8**, 1880 (1972).
2. К.В.Рыбалка, Д.И.Лейкис, Электрохимия, **3**, 383, 1135 (1967).
3. D.C.Grahame, Z.Elektrochem., **59**, 740 (1955).
4. Э.К.Петъяре, К.А.Кольк, У.В.Пальм, Электрохимия, **8**, 100 (1972).
5. J.D.Garnish, R.Parsons, Trans.Faraday Soc., **63**, 1754 (1957).
6. D.C.Grahame, J.Am.Chem.Soc., **68**, 301 (1946).
7. R.Parsons, Fg.R.Zobel, J.Electroanal. Chem., **2**, 333 (1965).
8. К.В.Рыбалка, Канд.диссертация, М., 1968.

РЕАЛЬНАЯ СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СОЛЪВАТАЦИИ ЭЛЕКТРОНА ПРИ РАВНОВЕСИИ ЭЛЕКТРОДА С РАСТВОРОМ

А.Н.Фрумкин, Б.Б.Дамаскин

Институт электрохимии АН СССР

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Длительное время большое внимание уделялось вопросу об абсолютном значении отдельного электродного потенциала. Предполагалось, что разность таких значений для двух металлов M_1 и M_2 равна измеряемой разности потенциалов E на концах цепи M_1 и M_1'

M_1' / раствор электролита $a/M_2/M_1'$ и что разностью гальванических потенциалов φ_2 на границе M_2/M_1' можно пренебречь (M_1' это M_1 в соприкосновении с M_2). Со временем выяснилось, однако, что величину E можно выразить только через три гальванических потенциала

$$E = \varphi_2 - \varphi_2' + \varphi_1, \quad (1)$$

(φ_1 , φ_2 - гальванические потенциалы на границе металл/раствор соответственно для M_1 и M_2 , в общем случае φ_M) или же через электродные потенциалы E_1 и E_2 , измеренные против некоторого электрода сравнения, например, стандартного водородного

$$E = E_1 - E_2, \quad (2)$$

где величины E_1 и E_2 , однако, уже не имеют значения абсолютных электродных потенциалов. Выяснилось также, что методы, предложенные для определения отдельных "абсолютных" значений потенциала, в действительности дают значения потенциалов, отнесенные к потенциалу нулевого заряда (п.н.з.) соответствующего электрода, при котором однако $\varphi_M \neq 0$.

Эти вопросы были недавно вновь подняты Трасатти /1/. Последний, основываясь на работе Якушевского /2/, предлагает ввести некоторую величину ϵ_0 (наше обозначение), которую он называет абсолютным термодинамическим потенциалом электрода в которая определяется соотношением

$$E = (\epsilon_1)_T - (\epsilon_2)_T. \quad (3)$$

Основанием для этого предложения служит то обстоятельство, что величина ϵ_T выражает свободную энергию некоторого процесса, происходящего на одном изолированном электроде и мо-

делирующего по представлению Трасатти электродный процесс.

Согласно Трасатти и Якушевскому, величина абсолютного термодинамического электродного потенциала определяется уравнением

$$\varepsilon_T = {}_s\varphi_M - \frac{\mu_e^{(M)}}{F}, \quad (4)$$

где $\mu_e^{(M)}$ — химический потенциал электрона в металле. Отметим, что величина, определяемая уравнением (4), была предложена в качестве "абсолютного" значения потенциала значительно ранее Якушевского Каневским /3/. Позже /4/ Каневский дал несколько другое выражение для величины абсолютного потенциала, а именно

$$\varepsilon_k = \varepsilon_T + {}_o\varphi_s, \quad (5)$$

где ${}_o\varphi_s$ (или χ_s) — поверхностный потенциал раствора. Работы Каневского подверглись критическому разбору со стороны Плессова и Эршлера /5/.

Целью настоящей статьи не является критический разбор концепции Трасатти, а выяснение физического смысла величины ε_T . Будем учитывать сольватированный электрон, как компонент раствора, независимо от его концентрации. Из условия равновесия по электрону на границе M/s следует

$$\bar{\mu}_e^{(s)} = \bar{\mu}_e^{(M)}, \quad (6)$$

где $\bar{\mu}_e^{(s)}$ и $\bar{\mu}_e^{(M)}$ — электрохимические потенциалы электрона соответственно в растворе и в металле. Переходя от электрохимических потенциалов к химическим из (6) получаем

$${}_s\varphi_M = \frac{\mu_e^{(M)} - \mu_e^{(s)}}{F}, \quad (7)$$

где $\mu_e^{(s)}$ — химический потенциал электрона в растворе. Из (4) и (7) следует

$$\varepsilon_T = -\frac{\mu_e^{(s)}}{F}. \quad (8)$$

Таким образом, ε_T равно выраженному в электрических единицах и взятому с обратным знаком химическому потенциалу электрона в растворе или, иначе говоря, взятой со знаком плюс химической (идеальной) свободной энергии сольватации электрона при переходе его из вакуума в раствор, находящийся в электронном равновесии с металлом электрода. Из (5) следует, что ε_k выражает взятую со знаком плюс реальную энергию сольватации для того же электронного перехода, которую можно было бы также назвать работой выхода электрона из указанного раствора.

Величину ε_k можно сопоставить с работой выхода электрона

из металла в вакуум w_e . Очевидно

$$\varepsilon_k = w_e + M\psi_s, \quad (9)$$

где $M\psi_s$ - Вольта (внешний) потенциал между поверхностью раствора и металлом. Подводя энергетический баланс кругового процесса испарения атома металла, его ионизации, перевода иона к поверхности раствора, его сольватации и возвращения электрона в металл через границу металл/вакуум, а иона в металл через границу металл/раствор, находим известное из литературы соотношение

$$\Delta G_{\text{субл}} + \Delta G_{\text{ион}} + (M\psi_s) z_1 F + \Delta G_{\text{сольв}}^{(\text{реал})} + z_1 F w_e = 0$$

откуда, учитывая уравнение (9),

$$\varepsilon_k = -[\Delta G_{\text{субл}} + \Delta G_{\text{ион}} + \Delta G_{\text{сольв}}^{(\text{реал})}] / z_1 F, \quad (10)$$

где $\Delta G_{\text{субл}}$, $\Delta G_{\text{ион}}$ и $\Delta G_{\text{сольв}}^{(\text{реал})}$ - соответственно стандартные свободные энергии сублимации атома металла, его ионизации и стандартная реальная свободная энергия сольватации катиона M^{z_1} . Подобным же образом находим

$$\varepsilon_T = -[\Delta G_{\text{субл}} + \Delta G_{\text{ион}} + \Delta G_{\text{сольв}}^{(\text{хим})}] / z_1 F, \quad (11)$$

где $\Delta G_{\text{сольв}}^{(\text{хим})}$ - стандартная химическая (идеальная) свободная энергия сольватации иона M^{z_1} . В случае стандартного водородного электрода уравнение (11), как легко убедиться, следует заменить на

$$(\varepsilon_T)_{H^+, H_2} = -[1/2 \Delta G_{\text{дисс}} + \Delta G_{\text{ион}} + \Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{хим})}] / F, \quad (12)$$

где $\Delta G_{\text{дисс}}$ - стандартная свободная энергия диссоциации H_2 ; $\Delta G_{\text{ион}}$ - стандартная свободная энергия ионизации атома H и $\Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{хим})}$ - стандартная свободная химическая энергия гидратации протона, и соответственно для

$$(\varepsilon_k)_{H^+, H_2} = -[1/2 \Delta G_{\text{дисс}} + \Delta G_{\text{ион}} + \Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{реал})}] / F. \quad (13)$$

Уравнение (12) было выведено Трасатти /1/, который получил на его основе значение "абсолютного" потенциала стандартного водородного электрода $(\varepsilon_T)_{H^+, H_2} = 4,31 \pm 0,04$. В расчет величины $\Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{хим})}$ входит величина $\phi_s = \chi_{H_2O}$, которая не может быть найдена из опыта. На основании модельных представлений, на которых мы здесь не будем останавливаться, Трасатти принимает ϕ_s равным $0,13 \pm 0,02$. Используя результат численного расчета Трасатти и исключая с помощью уравнения (13) величину ϕ_s из расчета, находим $(\varepsilon_k)_{H^+, H_2} = 4,44$ для величины работы выхода электрона из раствора, который находится в элект-

роинном равновесии со стандартным водородным электродом. Подобным же образом для любого электрода, потенциал которого против стандартного водородного электрода равен φ , находим

$$(\varepsilon_k)\varphi = (\varepsilon_k)_{H^+, H_2} + \varphi = 4,44 + \varphi. \quad (I4)$$

Потенциал φ может определяться в присутствии редокссистемы в растворе. При п.н.з. ртути $\varphi = -0,19$ и следовательно $(\varepsilon_k)_{п.н.з.}^{Hg} = 4,25$. Это значение может быть непосредственно получено из уравнения (9), так как $(w_e)_{Hg} = 4,5I$, а $\mu_{в}$ при п.н.з. ртути по измерениям Рэкдльса /6/ равно $-0,26$. Сопоставление величин 4,5I и 4,25 представляет некоторый интерес, поскольку при нашем предположении об электронном равновесии между металлом и раствором величину ε_k можно рассматривать также как работу выхода из металла в вакуум, но не непосредственно, а через уравновешенный по электрону раствор, и при том в точку у поверхности раствора вне его. Этот процесс можно разбить на две части, вырвав сначала электрон из металла в раствор с помощью кванта света, для чего при п.н.з. Hg необходима затрата $\sim 3,0$ эв /7/, и переводя его затем в вакуум из конечного состояния акта фотоэмиссии, для чего потребуется только $4,25 - 3,0 \approx 1,25$ эв, что выражает реальную энергию гидратации делокализованного электрона в согласии с /12/.

Так как стандартный потенциал электрода, обратимого по электрону, равен $-2,77$ в /8/, то из уравнения (I4) для стандартной реальной свободной энергии гидратации электрона получается 1,67 эв или 38,5 ккал, что хорошо соответствует значению 37,4, приведенному в /8/.

При достаточно отрицательных значениях равновесного потенциала порядка $-3,5$ в величина $(\varepsilon_k)\varphi$ становится настолько малой, что термоэмиссия электронов из растворов при обычных температурах делается доступной наблюдению. До настоящего времени это было реализовано только для растворов щелочных металлов в гексаметилфосфортриамиде /9/. При возможном применении соотношений типа уравнения (I4) к указанным системам следует иметь в виду, что при измеримой концентрации сольватированных электронов в растворе согласно /9/ в результате адсорбции последних на свободной поверхности раствора возникает двойной электрический слой и изменяется величина φ_s , что должно быть учтено при расчете численного значения реальной энергии сольватации. Подобным же образом в случае водных растворов, содержащих поверхностно-

активные вещества в малой концентрации, уравнение (I4) должно быть заменено на

$$(\varepsilon_k)_\varphi = 4,44 + \varphi + \Delta\chi_{H_2O}, \quad (I5)$$

где $\Delta\chi_{H_2O}$ — изменение поверхностного потенциала воды под влиянием адсорбции поверхностно-активных веществ. Возможно, что исследование фотоэмиссии электронов из водных растворов редоксистем /IO, II/ позволит подойти к опытной проверке уравнений (I4) и (I5).

Введение представления о сольватированном электроде, как о равновесном компоненте раствора, приводит к некоторым любопытным выводам при трактовке обычных гальванических цепей типа $M_I/\text{раствор}/M_2/M_I'$. Распределение электрического потенциала E в такой цепи в условиях равновесия определяется уравнением (I), согласно которому изменения электрического потенциала локализованы в пограничных межфазовых слоях. Совершенно иной характер имеет распределение вдоль цепи электрохимического потенциала электрона. Величина E может быть выражена соотношением

$$E = (\varepsilon_k)_1 - (\varepsilon_k)_2 = \bar{\mu}_e^{(M_2)} - \bar{\mu}_e^{(M_1)} = \bar{\mu}_e^{(M_1')} - \bar{\mu}_e^{(M)}, \quad (I6)$$

где $\bar{\mu}_e^{(M_1')}$ — электрохимический потенциал электрона в M_I , соприкасающемся с M_2 . Изменение электрохимического потенциала электрона, однако, локализовано целиком в пределах объема раствора, в котором существует градиент $\bar{\mu}_e^{(s)}$, а, следовательно, и концентрации электрона. Если перестроить рассматриваемую цепь таким образом, чтобы металлы M_I и M_2 были замкнуты накоротко, а разрыв цепи происходил между растворами s_1 и s_2 , находящимися в равновесии с соответствующими металлами, то градиент концентрации электронов исчезает, а разность $(\varepsilon_k)_1 - (\varepsilon_k)_2 = (\varepsilon_T)_1 - (\varepsilon_T)_2$ будет равняться Вольта потенциалу между растворами s_1 и s_2 при соблюдении условия равенства поверхностных потенциалов χ_{s_1} и χ_{s_2} . В таком виде условия электронного равновесия в цепи между металлами и раствором полностью осуществлены, в то время как при обычном построении равновесие в разомкнутой цепи возможно только благодаря пренебрежимо малой концентрации электронов в растворе в случае использования обычных электродов и растворителей.

Л и т е р а т у р а

1. S. Trasatti, J. Electroanal. Chem., 52, 313 (1974).
2. B. Jakuszewski, Bull. Soc. Sci. Lett. Lodz., Cl. III, 8, 1 (1957);

- J.Chem.Phys., 31, 846 (1959).
3. Е.Каневский, Ж.физ.химии, 22, 1397 (1948).
 4. Е.Каневский, Ж.физ.химии, 24, 1511 (1950); 25, 854 (1951); 26, 633 (1952); 27, 296 (1953).
 5. В.Плесков, Ж.физ.химии, 23, 104 (1949); 24, 379 (1950); Успехи химии, 16, 254 (1947); В.Плесков, Б.Эршлер, Ж.физ.химии, 23, 101 (1949); Б.Эршлер, В.Плесков, Ж.физ.химии, 25, 1258 (1951); Б.Эршлер, Успехи химии, 21, 237 (1952); Ж.физ.химии, 28, 957 (1954).
 6. J.Randles, Trans. Faraday Soc., 52, 1573 (1956).
 7. А.Бродский, Ю.Гуревич, Ю.Плесков, З.Ротенберг, Современная фотоэлектрохимия. Фотоэмиссионные явления, М., Изд-во "Наука", 1973.
 8. Э.Харт, М.Анбар, Гидратированный электрон, М., Изд-во "Атомиздат", 1973.
 9. В.Барон, Р.Делайе, Р.Луго, J.Chem.Phys., 53, 1399 (1970); N.Gremmo, B.Randles, J.C.S.Faraday 1, 70, 1488 (1974).
 10. В.Барон, Р.Шартье, Р.Делайе, Р.Луго, J.Chem.Phys., 51, 2562 (1969); Р.Делайе, Р.Шартье, Л.Немес, J.Chem.Phys., 53, 3126 (1970); Р.Делайе, J.Chem.Phys., 55, 4188 (1971); Л.Немес, Р.Делайе, J.Chem.Phys., 57, 2135 (1972); Н. Аулич, В.Барон, Р.Делайе, Р.Луго, J.Chem.Phys., 58, 4439 (1973).
 11. А.Бродский, А.Царевский, Электрохимия, 10, 1635 (1974).
 12. Р.Р.Догонадзе, Л.И.Кришталик, Ю.В.Плесков, Электрохимия, 10, 507 (1974).

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА ОКИСНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ
ТИПА ДВУОКИСИ ТИТАНА

Д.М.Шуб, А.А.Ремнев, В.И.Веселовский

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л.Я.Карпова

Полупроводниковые окисные электроды с широкой запрещенной зоной (ΔE) типа TiO_2 , ZnO и др. обладают во-первых, сравнительно высокой фоточувствительностью, проявляющейся в значитель-

ном изменении их электрохимических параметров под действием излучения полосы собственного поглощения, т.е. при энергии кванта $h\nu \geq \Delta E$; во-вторых, адсорбционной способностью по отношению к кислороду, влияющего на электронное строение, электрофизические и электрохимические свойства приповерхностного слоя окисла и, тем самым, полупроводникового электрода в целом. Между этими факторами существует тесная взаимосвязь, что позволяет использовать фотоэлектрохимический метод для получения информации о закономерностях адсорбции кислорода на указанных окисных электродах. Существенно при этом, что поскольку кристаллическое состояние электрода не влияет на качественный характер экспериментальных зависимостей, отражающих кинетику адсорбции кислорода, то фотоэлектрохимические измерения в равной степени применимы как к монокристаллическим, так и к поликристаллическим образцам (спеченные таблетки; пиролитические пленки).

Не касаясь в кратком докладе методики изготовления и обработки электродов, условий проведения опытов и специфики фотоэлектрохимических измерений (с чем можно ознакомиться в /1-4/), рассмотрим некоторые основные вопросы, которые поддаются исследованию с помощью фотоэлектрохимического метода.

1. О кинетике адсорбции кислорода, исследование которой базируется на зависимости фотопотенциала φ^C полупроводникового электрода (TiO_2) от природы насыщающего раствор газа (Ar , O_2). При стационарном облучении постоянной интенсивностью излучения сдвиг от потенциала затемненного электрода к менее положительному $\varphi_{\text{ст}}^C$ и обратно при выключении облучения осуществляется в течение определенного времени и связан с суммарным проявлением: 1) быстрых межзонных электронных переходов, приводящих к значительному увеличению концентраций неравновесных свободных носителей заряда в приповерхностном слое и, как следствие, скачку потенциала в слое пространственного заряда полупроводника; 2) относительно медленных поверхностных процессов, в том числе процессов адсорбции и десорбции кислорода, сопровождающихся захватом и переносом заряда через границу раздела электрод/раствор электролита. Последнее обстоятельство позволяет подобрать условия эксперимента таким образом, чтобы скорость роста φ^C во времени τ при контакте электрода с кислородом отражала кинетику его адсорбции. В этом случае зависимость $\Delta\varphi^C$ от τ описывается уравнением

$$d(\Delta\varphi_\tau)/d\tau = A \cdot \exp(-B\Delta\varphi_\tau), \quad (I)$$

где A и B — постоянные; $\Delta\varphi_\tau = \varphi_\tau - \varphi_{\text{ст}}^C$; φ_τ — потенциал электрода через время τ после начала адсорбции кислорода, либо в ходе облучения электрода, либо после выключения облучения. При этих двух вариантах измерений $\varphi_{\text{ст}}^C$ представляет собой стационарный фотопотенциал соответственно в обескислороженном растворе или в присутствии кислорода. Интегральная форма уравнения (I) принимает следующий вид

$$\Delta\varphi_\tau = \frac{2,3}{B} [\lg(\tau + \tau_0) - \lg \tau_0]; \quad \tau_0 = \frac{1}{AB}, \quad (2)$$

и устанавливает линейную связь между $\Delta\varphi_\tau$ и $\lg \tau$, которая подтверждается экспериментально (рис. I). Когда изменения φ_τ непосредственно не связаны с адсорбцией кислорода, то зависимость $\Delta\varphi_\tau$ от $\lg \tau$ не является линейной (рис. I, кривая 4).

II. Об адсорбционной активности электродов можно судить по экспериментальным данным, позволяющим, кстати, вычислить значения постоянных, входящих в приведенные уравнения. Количественной характеристикой адсорбционной активности электродов может служить наклон $d(\Delta\varphi_\tau)/d(\lg \tau) = 2,3/B$ получающихся прямых, который, конечно, зависит от многих факторов (природы полупроводника, центров адсорбции, структуры приповерхностного слоя, условий проведения опытов и т.п.). Однако для одного и того же типа окисла и стандартных условий эксперимента можно выяснить доминирующую роль одного какого-либо фактора, что иллюстрирует рис. I (прямые 3 и 4, принадлежащие к пленочным TiO_2 -электродам, отличающимся между собой только температурой приготовления, т.е. степенью дефектности, обусловленной неоднородностью состава и количественным содержанием восстановленных форм Ti^{3+} и Ti_2O_3).

III. О наличии по крайней мере двух форм адсорбированного кислорода — незаряженной и заряженной, которая фактически ответственна за изменение потенциала электрода при адсорбции кислорода. К такому заключению приводят следующие данные: 1) согласно проведенным оценкам общее количество адсорбированного кислорода составляет $\sim 0,4\text{--}0,5$ монослоя (порядка 10^{14} частиц/см² истинной поверхности); 2) смещение потенциала за счет адсорбции кислорода связано в основном со скачком потенциала $\Delta\varphi_0$ в слое пространственного заряда полупроводника; 3) одной из стадий процесса адсорбции является захват свободного электрона e_n^- полупроводника адсорбиру-

ющимся кислородом $(O_2)_{\text{адс}} + e_n^- \rightarrow (O_2^-)_{\text{адс}}$. Для оценки количества заряженной формы кислорода $[N]$ можно воспользоваться теоретически предсказываемым соотношением /5,6/

$$[N] = (\epsilon N_D \Delta\phi_0 / 2\pi e)^{1/2}, \quad (3)$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная; e — заряд электрона; N_D — концентрация донорной примеси (концентрация свободных электронов), которая определялась по емкостным данным. Согласно проведенным оценкам, концентрация заряженной формы кислорода находится в пределах 10^9 – 10^{12} частиц/см².

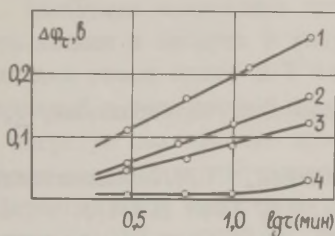


Рис. 1.

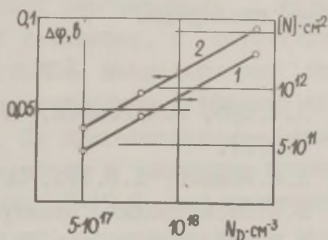


Рис. 2.

Рис. 1. Зависимость величины изменения потенциала $\Delta\phi_t$ от времени при адсорбции кислорода на двуокиси титана в 1 N растворе H_2SO_4 : 1 — спеченная пластинка; 2 — пиролитическая пленка, приготовленная при $500^\circ C$; 3 — пиролитическая пленка, приготовленная при $600^\circ C$; 4 — пленка в обескислороженном растворе.

Рис. 2. 1 — зависимость количества заряженной формы кислорода $[N]$ от концентрации донорной примеси в пленках двуокиси титана; 2 — зависимость величины изменения потенциала $\Delta\phi$ за счет адсорбции кислорода от концентрации донорной примеси N_D .

IV. О связи между адсорбционной способностью и электрофизическими свойствами, в частности примесной проводимостью, обусловленной степенью дефектности или обогащенности примесными добавками. О существовании такой связи свидетельствуют следующие данные: 1) линейная зависимость между $[N]$ и N_D (рис. 2, прямая 1), исследованная на трех образцах, отличавшихся между собой только количеством донорной примеси N_D — восстановленных форм Ti^{3+} и Ti_2O_3 ; 2) линейная зависимость между $\Delta\phi$ и N_D (рис. 2, прямая 2); 3) зависимость адсорбционной активности от температуры приготовления пленочных TiO_2 -электродов (наклоны прямых 2 и 3, рис. 1).

Хотя к идентификации центров адсорбции кислорода необходимо подходить с большой осторожностью и в нашем распоряжении еще мало данных для этого, все же результаты проведенных исследований позволяют высказать предположение о весьма большой вероятности того, что для двуокиси титана такими центрами могут быть восстановленные формы титана, концентрация которых на поверхности, согласно оценкам, проведенным с помощью потенциодинамических измерений, составляет $\sim 10^{11} - 10^{13}$ частиц/см² и примерно соответствует концентрации заряженной формы кислорода.

Л и т е р а т у р а

1. Д.М.Шуб, А.А.Ремнев, В.И.Веселовский, *Электрохимия*, 9, 680 (1973).
2. А.А.Ремнев, Д.М.Шуб, Ю.Е.Рогинская, Ю.Я.Томашпольский, В.И.Веселовский, *Электрохимия*, 10, 1543 (1974).
3. Д.М.Шуб, А.А.Ремнев, В.И.Веселовский, *Электрохимия*, 10, 657 (1974).
4. Д.М.Шуб, А.А.Ремнев, В.И.Веселовский, *Электрохимия*, 11, №4 (1975).
5. P.B.Weisz, *J.Chem.Phys.*, 21, 1531 (1973).
6. S.R.Morrison, *J.Catalysis*, 20, 110 (1971).

ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ КАДМИЙ-ВИСМУТ

М.И.Щуганова, Г.В.Бирюкова, В.А.Кузнецов

Уральский государственный университет им. А.М.Горького

Понимание процессов адсорбции поверхностно-активных веществ и их влияния на скорость электродных процессов облегчается, если известны потенциалы нулевого заряда (п.н.з.) электродов. Улучшение техники определения п.н.з. привело к тому, что в последние годы п.н.з. многих твердых чистых металлов определены с достаточно высокой точностью ± 1 . Однако п.н.з. твердых металлических сплавов изучены еще недостаточно, поэтому в литературе имеются попытки использования закономерностей изменения п.н.з. жидких сплавов при изменении их

состава для истолкования явлений, наблюдающихся на тех же сплавах, находящихся в твердом состоянии.

В настоящей работе приводятся результаты исследований п.н.з. твердых сплавов висмут-кадмий. Выбор объекта обусловлен тем, что в работах одного из нас /2/ были определены п.н.з. жидких сплавов кадмий-висмут. П.н.з. твердых сплавов определялись методом дифференциальной емкости по методике, рекомендованной для чистых металлов Лейкис и Рыбалка /3/. Однако способ подготовки электродов к исследованиям был изменен в сравнении с тем, что рекомендован в работе /3/. Электроды получались сплавлением рассчитанных количеств кадмия и висмута в вакуумной установке с остаточным давлением газов около 10^{-6} мм рт.столба, несколько раз откачиваемой и заполняемой водородом, очищенным диффузией через нагретую палладиевую пробирку. На приготовленных таким образом электродах частотная зависимость в минимуме кривых дифференциальной емкости не превышала 7-10 % при изменении частоты от 210 до 2000 гц. Важно и то, что минимальное значение емкости практически не зависит от состава сплава. Вероятно, наблюдавшаяся в работах /4,5,6/ сильная зависимость емкости в минимуме кривой от состава сплава обусловлена недостаточно тщательной подготовкой электродов к исследованиям. В качестве электролита использовались растворы фтористого калия.

Были сняты кривые дифференциальной емкости на кадмий, висмуте и сплавах, содержащих 1, 2, 5, 10, 20, 30, 50, 60, 70, 90, 95, 99,5 весового процента висмута. В качестве примера на рис. I приводятся кривые, относящиеся к сплаву, содержащему 95 % висмута. Как видно из рис. I, минимум на кривых емкости вполне отчетлив, но несколько размыт, что очевидно, объясняется поликристаллической и гетерогенной структурой электрода. Наличие минимума, независимость потенциала минимума от концентрации электролита и частоты переменного тока дают основание считать, что потенциал минимума емкости соответствует потенциалу нулевого заряда сплавов.

Зависимость п.н.з. твердых сплавов кадмий-висмут от состава сплавов представлена на рис. 2 (кривая I). Как видно, в широком интервале составов п.н.з. твердых сплавов кадмий-висмут практически совпадают с п.н.з. чистого кадмия. Лишь в области составов, близких к чистому висмуту, п.н.з. сплавов резко смещаются в положительную сторону.

Здесь же (рис.2, кривая 2) представлена зависимость потенциала нулевого заряда жидких сплавов кадмий-висмут от состава сплавов, полученная в работе /2/. Поскольку электроды

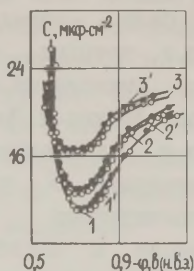


Рис. 1.

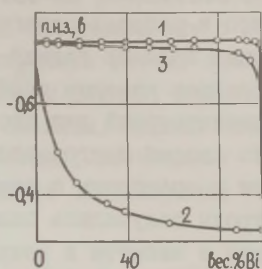


Рис. 2.

Рис.1. Зависимость дифференциальной емкости от потенциала для сплава, содержащего 95 % висмута, в растворе $KF : I' - 0,005, 210$ гц; $I - 0,005, 810$ гц; $2' - 0,01, 410$ гц; $2 - 0,01, 1000$ гц; $3' - 0,1, 410$ гц; $3 - 0,1$ н, 4000 гц.

Рис.2. Зависимость п.н.з. от состава сплавов кадмий-висмут: I – экспериментальная кривая для твердых сплавов; 2 – экспериментальная кривая для жидких сплавов; 3 – расчетная кривая для твердых сплавов.

сравнения, используемые в настоящей работе, с одной стороны, и в работе /2/, с другой, различны, величины п.н.з. сплавов непосредственно несравнимы. Но нас интересует характер зависимости п.н.з. при изменении состава сплава, поэтому на рис.2 п.н.з. твердого и жидкого кадмия совмещены условно. Кривая 2, таким образом, передает изменение п.н.з., а не абсолютные значения п.н.з. жидких сплавов. Как видно, кривые п.н.з.-состав для твердых, с одной стороны, и жидких, с другой, сплавов кадмий-висмут качественно различны.

Это различие можно объяснить, если принять во внимание, что жидкие сплавы, будучи смесью атомов, гомогенны, а твердые сплавы кадмий-висмут гетерогенны /7/ и представляют собою смеси кристаллов кадмия и висмута. Естественно, что работа выхода электрона из жидкого сплава одинакова во всех точках поверхности и определяется однозначно работами выхода компонентов и составом поверхности. П.н.з. сплава в таких случаях передается соотношением

$$\varphi_H = \varphi'_H + (\varphi''_H - \varphi'_H) \Theta_2, \quad (I)$$

предложенным Фрумкиным /8/, где φ_H , φ'_H , φ''_H - п.н.з. сплава, первого и второго компонентов, Θ_2 - степень заполнения поверхности вторым компонентом.

В случае твердых сплавов, на поверхности которых находятся кристаллы компонентов с размерами не менее 10^{-4} см, создаются условия, при которых каждый компонент эмиттирует электроны независимо от наличия другого. Учитывая, что п.н.з. металла связан с работой выхода электрона соотношением $\varphi_H = \psi - \text{const}$, можно написать /6/:

$$(1 - \Theta_2) \exp(-\varphi'_H F / RT) + \Theta_2 \exp(-\varphi''_H F / RT) = \exp(-\varphi_H F / RT), \quad (2)$$

где F - число Фарадея, остальные обозначения те же, что и в (1). Из (2) следует, что п.н.з. металлического сплава в широком интервале составов будет определяться компонентом, имеющим более отрицательное значение п.н.з., при условии, что $(\varphi''_H - \varphi'_H)$ равно нескольким десяткам вольт.

Уравнение (2) было использовано для расчета п.н.з. твердых сплавов кадмий-висмут. Результаты представлены на рис.2 (кривая 3). Как видно, расчет удовлетворительно согласуется с результатами эксперимента. При этом следует учитывать, что уравнение (2) недостаточно точно, в нем, в частности, не учитывается, что работа выхода зависит от индекса кристаллической грани.

Л и т е р а т у р а

1. А.Н.Фрумкин, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III. Материалы симпозиума, Тарту, 1972, с.5.
2. В.А.Кузнецов, Т.Д.Дьякова, В.П.Мальцева, Ж.физ.химии, 33, 1551 (1959).
3. D.I.Leikis, V.A.Panin, K.V.Rybalka, J.Electroanalyt.Chem, 40, 9 (1972).
4. А.Л.Ротинян, А.Б.Килимник, Ж.прикл.химии, 44, 673 (1971).
5. Б.С.Красиков, Ж.прикл.химии, 37, 2420 (1964).
6. М.С.Гриликес, Б.С.Красиков, Вестник ЛГУ, №4, 131 (1965).
7. М.Хансен, К.Андерко, Структуры двойных сплавов, М., Металлургиздат, 1962, с.327.
8. A.Frumkin, A.Gorodetzka, Z.physik.Chem., A136, 451 (1928).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА АДсорбЦИЮ ПАВ И ВОДОРОДНОЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ НА ЖЕЛЕЗЕ И ЦИНКЕ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

В.В.Экилик, В.П.Григорьев, Г.Н.Экилик, Т.Б.Кудряшова,
С.Н.Свирская, В.А.Февралева, А.И.Маханько, А.А.Гарькавский

Ростовский государственный университет
НИИ физической и органической химии РГУ

Природа растворителя оказывает существенное влияние на кинетику электродных реакций и адсорбцию поверхностно-активных веществ ПАВ через изменение ряда физико-химических параметров раствора и структуры двойного электрического слоя. С целью выяснения закономерностей изменения адсорбции ПАВ и их эффекта на водородное перенапряжение при переходе от водных к неводным средам при помощи поляризационных, импедансных и спектральных измерений исследовано поведение железа и отчасти цинка в водных, водно-органических и неводных спиртовых растворах минеральных кислот, а также в водных растворах органических кислот. В качестве ПАВ были использованы замещенные анилины, соли пирилия, пиридиния, производные фурилакролеина, органические дителлуриды, неорганические соединения (KI , Na_2Se , Sb_2O_3 , As_2O_3).

Состав смешанного водно-органического растворителя существенно влияет на адсорбцию ПАВ. Увеличение концентрации x неводного компонента сопровождается обычно снижением адсорбируемости ПАВ, которое проявляется уже при достаточно малых x . Часть экспериментальных данных для железа представлена в таблице I.

В некоторых случаях зависимость θ ($\Delta C/C$) от x проходит через максимум (табл. I), что может быть связано со специфической сольватационных явлений для I^- -ионов /2/ или хемосорбционных процессов для органических ПАВ, как это следует из сопоставления величин $\Delta C/C$ и силы осциллятора f спектральной полосы поглощения /3/.

В ряду кислых спиртовых растворов характер зависимости адсорбции ПАВ от длины углеводородного радикала в молекуле растворителя в значительной степени определяется молекулярной структурой добавки (рис. I), что обусловлено, по-видимому, различным взаимодействием ПАВ с поверхностью металла и раст-

Таблица I

Зависимость адсорбционных и спектральных характеристик
ПАВ от x неводного компонента в кислых средах^ж

ПАВ, концентрация	Неводный компонент	Концентрация х неводного компонента, мол. %						
		0	2	5	10	20	40	60
	$\Delta C/C \cdot 100 \%$							
Перхлорат N-за- мещенного колли- диния (10^{-3} М) Перхлорат 2,6-ди- фенилпирилия ($5 \cdot 10^{-4}$ М)	CH ₃ OH	55	-	45	40	-	33	33
	HCOOH	-	48	42	40	40	40	-
	CH ₃ COOH	-	88	92	94	88	80	80
	$\theta, \%$							
Иодид калия (10^{-3} М)	CH ₃ OH	45	-	-	90	75	45	30
	f							
Перхлорат 2,6-ди- фенилпирилия	HCOOH	-	1,1	0,9	-	0,65	0,6	-
	CH ₃ COOH	-	0,5	0,6	0,7	0,65	0,6	0,55

ворителем. В кислых спиртовых средах, так же как и в водных, имеет место линейная зависимость адсорбции $\Gamma^{жж}$ пирилиевых солей от δ -констант заместителей в их молекулах (рис. 2). Угловые коэффициенты Γ, δ -прямых определяются природой растворителя. Аналогичный характер графиков $\Gamma-\delta$ и $\lambda-\delta$ может свидетельствовать о существенной роли хемосорбционных явлений в спиртовых растворах. В соответствии с адсорбируемостью ПАВ находится их эффект на кинетику катодного выделения водорода

^ж) Адсорбируемость ПАВ оценивалась при потенциале $-0,25$ в степень заполнения поверхности θ / I , а для слаборастворимых соединений - относительным понижением емкости в растворе с ПАВ по сравнению с фоном $\Delta C/C$.

^{жж}) Величины Γ определялись спектрофотометрически по убыли концентрации ПАВ в растворе.

на поверхности Fe и Zn (рис.1). Характерной особенностью исследованных систем является существенное снижение адсорбции ПАВ и их ингибирующего действия на катодную реакцию при переходе от водных к спиртовым средам. В случае железа, как показали результаты косвенных измерений /4,5/, в спиртовых растворах по сравнению с водными за счет облегчения стадии разряда имеет место сдвиг контроля реакции водородной деполяризации в сторону стадии рекомбинации. В этих условиях должен

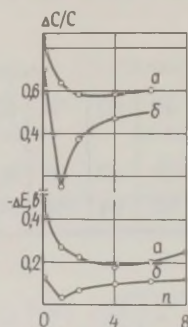


Рис.1.

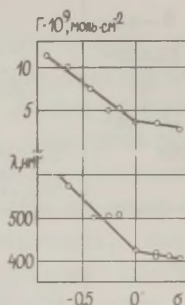


Рис.2.

Рис.1. Зависимость $\Delta C/C$ и смещения потенциала ΔE катоднополяризованного ($i=10^{-3}$ а/см²) железного электрода в растворе ПАВ по сравнению с фоном от числа атомов углерода n в молекуле растворителя. Фон - 2 N водный и спиртовые растворы HCl. ПАВ - соли замещенного пиридиния (а) и пирилия (б).

Рис.2. Зависимость адсорбции на железе Γ и длины волны λ наиболее длинноволновой полосы поглощения электронного спектра ПАВ от σ -констант заместителей в молекулах перхлората 8-бензаль-2(п-метоксифенил)-4-фенил-5,6,7,8- тетрагидробензопирилия. Среда - 2 N пропанольный раствор HCl.

снижаться эффект катионных и молекулярно-катионных ПАВ на кинетику катодного выделения водорода и, напротив, возрастать ингибирующее действие соединений типа каталитических ядов рекомбинации Н-атомов. Действительно, такие ПАВ существенно увеличивают катодную поляризацию в спиртовых растворах (таблица 2).

Изученные соединения типа Me_2O_3 эффективны как каталитические яды рекомбинации на переходном металле Fe и теряют это свойство в случае непереходного металла Zn. Аналогичные явления имеют место в водно-спиртовых средах с высоким содержа-

Таблица 2

Влияние Sb_2O_3 ($x=5 \cdot 10^{-4}$ М) на $\Delta \varepsilon_K$ (мВ) ($i=10^{-3}$ а/см²)
железного и цинкового электродов в 2 N растворах HCl

Р-итель Электрод	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	C ₄ H ₉ OH	C ₆ H ₁₃ OH
Железо	+10	-205	-268	-276	-284	-309
Цинк	- 6	+ 27	-	+ 20	-	+ 17

нием неводного компонента, когда в стадии разряда вместо H_3O^+ -ионов участвуют соответствующие ионы лиония.

При переходе от водных к неводным спиртовым растворам HCl с добавкой Sb_2O_3 меняется характер зависимости ε_K^{Fe} от 6-констант заместителей в молекулах анилинов. Поскольку данные ПАВ за счет протонизации в кислых средах могут каталитически ускорять стадию разряда, указанное явление объясняется рассмотренным выше изменением контроля реакции водородной деполяризации в спиртовых средах по сравнению с водными.

Л и т е р а т у р а

1. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.В.Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, Изд-во "Наука", М., 1968, с.155.
2. К.П.Мищенко, Г.М.Полторацкий, Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов, Л., Изд-во "Химия", 1968, с.248.
3. В.П.Григорьев, О.А.Осипов, В.В.Экилик, В.В.Кузнецов, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума, Тарту, 1968.
4. В.В.Экилик, В.П.Григорьев, Г.Н.Экилик, Защита металлов, 9 51 (1973).
5. В.В.Экилик, В.П.Григорьев, А.И.Маханько, Г.Н.Экилик, Физико-химическая механика материалов, 9, 39 (1973).

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ОПЛАВЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВИСМУТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Ю.И.Эрлих, М.П.Пярноя, Т.Э.Эрлих, У.В.Пальм

Тартуский государственный университет

При изучении адсорбции пиридина /1/, некоторых кетонов /2/, сложных эфиров и камфоры /3/ на оплавленном висмутовом электроде с совершенно гладкой поверхностью было обнаружено явление расщепления адсорбционно-десорбционных максимумов. Аналогичные явления отсутствуют в случае адсорбции тех же соединений на ртути, однако были также установлены при адсорбции некоторых органических веществ на поликристаллическом цинковом электроде /4/. Нами было найдено, что адсорбция пиридина, камфоры, большинства изученных кетонов и сложных эфиров сопровождается раздвоением катодных десорбционных максимумов, выраженных тем отчетливее, чем выше концентрация органического вещества в растворе. На кривых емкости (C, φ -кривые) в растворах пропилацетата (ПА) образуются даже три отдельных друг от друга катодных максимума (рис. I). Анодные максимумы менее склонны расщепляться, раздвоение анодных пиков было обнаружено лишь в случае адсорбции ПА и камфоры /3/.

Нами было показано, что, подобно цинковому электроду /4/, явление расщепления адсорбционно-десорбционных максимумов обусловлено поликристаллической природой оплавленной поверхности висмутового электрода, на поверхность которого выходят грани с различными кристаллографическими индексами. Отдельные узкие пики в области катодных и анодных максимумов (рис. I) описывают адсорбцию-десорбцию органических молекул на разных гранях монокристалла висмута. Хорошим подтверждением этого положения является форма C, φ -кривых на рис. I, полученных на грани (III) монокристалла висмута. Как видно из рисунка, катодные максимумы при адсорбции метилбутилкетона (МБК) и ПА на монокристалле висмута не расщепляются и на C, φ -кривых наблюдается лишь один максимум десорбции, потенциал которого почти совпадает с наиболее катодным пиком на кривой емкости оплавленного электрода.

Различие в потенциалах пиков на разных гранях монокристалла может быть обусловлено следующими причинами: различные точки нулевого заряда ($\varphi_{\epsilon=0}$); различная энергия адсорбции молекул органического вещества и воды; различная зависимость заряда поверхности от φ на отдельных гранях. $\varphi_{\epsilon=0}$ базисной грани (III) монокристалла висмута в растворе K_2SO_4 составляет $-0,68$ в (нас.к.э.) /5/, т.е. на 30 мВ отрицательнее, чем на оплавленном поликристаллическом электроде. Можно считать, что $\varphi_{\epsilon=0}$ других граней монокристалла висмута являются более положительными, чем $\varphi_{\epsilon=0}$ поликристаллического электрода. В соответствии с этим предположением пик, обусловленный десорбцией органического вещества с грани (III), расположен при адсорбции МБК на 50–60 мВ, а в случае ПА на 60–70 мВ (рис. I) отрицательнее, чем первый пик расщепленного катодного максимума на С, -кривой поликристалла. На основе значения $\varphi_{\epsilon=0}$ грани (III) можно по потенциалам пиков приблизительно оценить $\varphi_{\epsilon=0}$ остальных двух граней. Значение $\varphi_{\epsilon=0}$ грани, соответствующей первому, т.е. наименее катодному пику расщепленного максимума десорбции ПА, равняется $-0,61 - -0,62$ в, а $\varphi_{\epsilon=0}$ грани монокристалла, которой соответствует второй пик, равняется $-0,63 - -0,65$ в. Следует, однако, подчеркнуть, что эти значения $\varphi_{\epsilon=0}$ являются лишь ориентировочными, так как потенциалы пиков зависят наряду с $\varphi_{\epsilon=0}$, также от других факторов.

Менее выраженные тенденции к расщеплению анодных максимумов связаны, по всей вероятности, с относительно сильной хемосорбцией молекул воды при высоких положительных зарядах (ϵ) поверхности, а также с более сильным взаимодействием функциональных групп в молекуле адсорбата с поверхностью висмута при $\epsilon > 0$.

Проведенный нами анализ показал, что на расщепление адсорбционно-десорбционных максимумов могут влиять природа металла и характер кристаллографического строения его поверхности /6/. Весьма вероятно, что проявлению расщепления адсорбционных максимумов благоприятствует макроскопическая природа кристаллографической гетерогенности поверхности электрода, характеризующаяся наличием на поверхности электрода относительно больших монокристаллических участков. Высокоразвитая поликристаллическая и связанная с ней заметная энергетическая неоднородность способствуют проявлению широкого спектра взаимодействий в адсорбционном слое, что приводит к рас-

ширению адсорбционных максимумов, а не к их расщеплению.

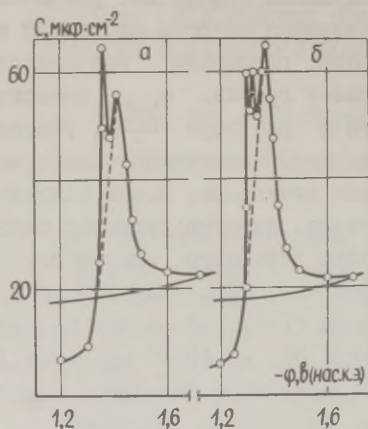


Рис. 1.

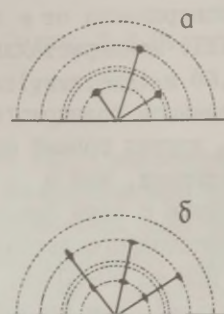


Рис. 2.

Рис. 1. Кривые зависимости дифференциальной емкости висмута от потенциала в растворе $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$ с добавкой $0,02\text{ M}$ метилбутилкетона (а) и $0,06\text{ M}$ пропилацетата (б). Пунктир – грань (111) монокристалла висмута.

Рис. 2. Схемы электронограммов поверхности электродов: а – монокристаллическая поверхность; б – агрегат монокристаллов, пунктир – поликристаллическая поверхность.

С целью дополнительной характеристики кристаллографического строения поверхности оплавленных висмутовых электродов нами было проведено электронографическое исследование большого количества каплевидных электродов. Методом отражения электронов были получены электронограммы (дифракционные картины) при различных ориентациях экспонируемых капель (рис. 2). Полученные электронограммы были подвергнуты количественной обработке по общепринятым методам /7/ с использованием таблиц рентгеноструктурного анализа /8/ и были определены миллеровские индексы основных граней, выходящих на оплавленную поверхность каплевидных висмутовых электродов. В результате электронографических исследований было установлено, что, в полном согласии с данными адсорбционных и импедансных измерений /9/, на совершенно гладкой (характеризуется сильно растянутыми рефлексам) оплавленной поверхности висмута

имеются относительно большие монокристаллические области с миллеровскими индексами (100), (10 $\bar{1}$), (111), (2 $\bar{1}\bar{1}$). Наряду с макроскопическими монокристаллическими плоскостями иногда встречаются агрегаты монокристаллов, состоящие из 2-4 кристаллитов с индексами (100), (111), (10 $\bar{1}$), (552), (321) и др. Статистическая обработка полученных данных показывает, что в основном на поверхность оплавленного электрода выходят несколько (2-3) хорошо выраженных граней монокристалла, строение переходных областей между которыми приближается к поликристаллическому. Этот результат является хорошим подтверждением сделанного выше вывода о макроскопической природе поликристалличности поверхности оплавленного висмутового электрода. В этом свете становится вполне понятным расщепление адсорбционно-десорбционных максимумов на два-три отдельные пика.

Л и т е р а т у р а

1. М.Сальве, А.Алумаа, У.Пальм, Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып.289, 54 (1971).
2. Ю.И.Эрлих, У.В.Пальм, Электрохимия, 10, 1866 (1974).
3. У.В.Пальм, А.Р.Алумаа, Э.К.Петъярв, М.П.Пярноя, М.А.Сальве, Ю.И.Эрлих, Пятое всесоюзное совещание по электрохимии. Тезисы докладов I, М., 1974, с.265.
4. В.Б.Батраков, А.Н.Фрумкин, А.И.Сиднин, Электрохимия, 10, 216 (1974).
5. А.Н.Фрумкин, М.П.Пярноя, Н.Б.Григорьев, У.В.Пальм, Электрохимия, 10, 1130 (1974).
6. Ю.И.Эрлих, Канд.диссертация, Тарту, 1975.
7. К.Эндрюс, Д.Дайсон, С.Киоун, Электронограммы и их интерпретация, М., Изд-во "Мир", 1971.
8. ASTM Powder Diffraction File Search Manual. Inorganic, 1973, p.5-519.
9. М.Сальве, У.Пальм, Уч.зап. Тартуского гос. ун-та, вып.332, 71 (1974).

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И КИНЕТИКУ АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПЛАТИНЕ ПРИ ВЫСОКИХ ПОТЕНЦИАЛАХ В НИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ

А.А.Яковлева, Р.К.Байрамов

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Д.Я.Карпова

Увеличение перенапряжения кислорода в присутствии катионов, а также их сложное влияние на выход продуктов ряда важных синтезов – персульфатов, перхлоратов, продуктов синтеза Кольбе известно давно /1-5/. В работах /2,3/ авторы предположили, что адсорбция катионов приводит к упрочнению поверхностного хемосорбированного слоя и вследствие этого к уменьшению скорости его распада с выделением кислорода. Методом меченых атомов обнаружено наличие нескольких максимумов адсорбции катионов цезия при высоких потенциалах /6/. Имеющихся данных пока явно недостаточно, чтобы объяснить сложный характер влияния катионов на механизм и кинетику процессов при высоких анодных потенциалах.

В данной работе прослежено влияние катионов щелочных металлов на выход продуктов синтеза и строение двойного слоя в трех системах – чистой азотной кислоте и ее солях, солях пропионовой кислоты и смесях пропионатов и нитратов. В этих системах основными продуктами являются соответственно кислород, этилен и смесь сложных эфиров азотной кислоты. Исследование влияния катионов на емкость двойного слоя проводилось импедансным методом на мосте переменного тока с параллельной схемой замещения, что позволило существенно повысить точность и надежность измерений. Во всех случаях анодные и катодные пространства разделялись с помощью катионобменной мембраны.

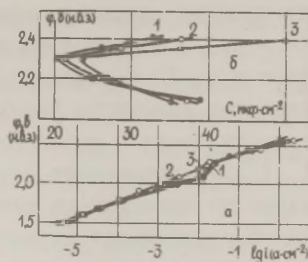
На рис. 1а показано влияние катионов лития и цезия на характер поляризационных кривых в 0,5 N азотной кислоте. Также, как в серной и хлорной кислотах /3,4/, катионы увеличивают перенапряжение выделения кислорода в ряду $Li^+ \ll Cs^+$, особенно сильно в переходной области потенциалов. Новым, ранее не описанным эффектом явилось заметное увеличение общей скорости процесса при введении катионов на второй кинетической ветви, когда в реакции выделения кислорода принимают участие нитрат

ионы /7/. Этот эффект возрастает с увеличением концентрации катиона.

Рис. I.

Влияние катионов лития и цезия на поляризационные и емкостные характеристики платины

- а) 1 - 0,5 M HNO_3 ; 2 - 0,4 M HNO_3 + 0,1 M LiNO_3 ; 3 - 0,4 M HNO_3 + 0,1 M CsNO_3 .
 б) Емкость (10 кГц) 1 - 1 M HNO_3 ; 2 - 0,9 M HNO_3 + 0,1 M NaNO_3 ; 3 - 0,9 M HNO_3 + 0,1 M CsNO_3 .



При изучении влияния катионов на емкость двойного слоя в этих условиях выяснилось, что катионы лития и цезия начинают увеличивать емкость двойного слоя по сравнению с фоном (кривые 2 и 3 рис. Iб) при потенциалах начала переходной области и затем этот эффект сильно возрастает, особенно при потенциалах второй кинетической ветви. Эффект увеличения емкости при введении катионов объясняется, как известно, ростом их адсорбируемости в ряду $\text{Li}^+ < \text{Cs}^+$. Следует учитывать, что в данном случае катионы адсорбируются на поверхности окисленной платины в поле поляризованных диполей кислорода и адсорбированных анион-радикалов типа $-\text{O}-\text{NO}_2$, участвующих в реакции выделения кислорода. Их прямое участие было недавно показано прямым методом с применением меченого O^{18} /8/.

Аналогичный характер влияния катиона на кинетику процесса и строение двойного слоя наблюдается и в слабощелочных нитратных растворах. Оказалось, что доля участия аниона NO_3^- в процессе выделения кислорода при одном и том же потенциале резко увеличивается в присутствии катиона Cs^+ по сравнению с Na^+ . Так, при $\phi = 3,1$ в (н.щ.э.) она составляет около 10% для NaNO_3 и 76% для CsNO_3 . Существенно, что начало верхней кинетической ветви, где доля участия аниона в выделении кислорода резко растет, в присутствии Cs^+ сдвинута в сторону менее положительных потенциалов и меньших плотностей тока. С началом верхней ветви совпадает и сильно возрастает емкость системы, причем из импедансных измерений следует, что адсорбируемость цезия больше, чем катиона натрия. Полученные данные указывают на различный характер влияния адсорбированного

катиона на промежуточные комплексы, полученные при разряде воды и при разряде аниона.

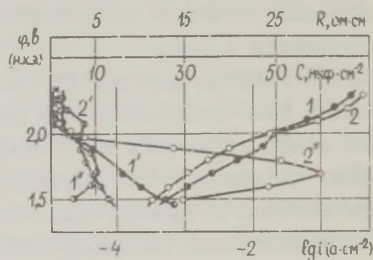
Сравнение данных балансовых, кинетических и импедансных измерений показало также существенную разницу в поведении пропионатов лития и цезия. При характерном потенциале 2,3 в (н.к.э.) в присутствии цезия растет выход продуктов жидкой фазы и на 10 % снижается выход этилена. На рис.2 приведен характер изменения поляризационных кривых, кривых емкости и сопротивления с потенциалом в растворах пропионата лития (I, I', I'') и пропионата цезия ($2, 2', 2''$), соответственно. Как видно из приведенных данных, в области средних потенциалов цезий увеличивает перенапряжение процесса, выше же двух в, когда начинается основной процесс разряда аниона с образованием этилена, в присутствии катиона цезия общая скорость процесса возрастает тем больше, чем выше концентрация катиона. Существенно, что в этой области потенциалов емкость двойного слоя в присутствии цезия также значительно выше (кривая $2'$), чем в присутствии лития, что указывает на большую адсорбируемость цезия по сравнению с последним.

Рис.2.

Изменение состояния поверхности платинового электрода в пропионатах лития и цезия.

I, I', I'' — $\varphi, \lg i$; C, φ — и R, φ — кривые для 0,5 н $C_2H_5COOH + 0,5$ н C_2H_5COOLi .

$2, 2', 2''$ — то же для раствора 0,5 н $C_2H_5COOH + 0,5$ н C_2H_5COOCe .



При исследовании влияния катионов в системах пропионат-соответствующий щелочной нитрат было обнаружено, что, как и в первых двух случаях, цезий тормозит процесс в средней области потенциалов и значительно ускоряет его на верхней кинетической ветви, где происходит эффективный синтез эфиров азотной кислоты. И снова адсорбируемость катиона цезия выше, чем лития и натрия. Общий выход смеси сложных эфиров в присутствии катиона лития в 2–3 раза выше, чем в присутствии катиона цезия, а с натрием в 2 раза выше, чем с калием. Этот результат становится понятным, если учесть, что образование эфиров идет через этиленовые комплексы, образующиеся на электроде. Поэтому, снижение выхода этилена в присутствии цезия,

как было показано выше, неизбежно должно привести и к снижению выхода эфиров азотной кислоты.

Таким образом, во всех трех изученных случаях обнаружены следующие общие закономерности: при потенциалах участия в анодном процессе анионов (органических и неорганических) катионы повышают общую скорость процесса в ряду $\text{Cs}^+ \gg \text{Li}^+$. В этом же ряду растет их адсорбируемость на поверхности окисленной платины. Доля участия аниона NO_3^- в выделении кислорода увеличивается в присутствии цезия; выход основных продуктов — этилена и эфиров азотной кислоты при электролизе соответствующих солей падает в ряду литий > цезий.

По-видимому, катионы, адсорбируясь на поверхности окисленной платины, приводят к некоторой стабилизации первичных лабильных промежуточных комплексов, через которые идет процесс образования продуктов синтеза, причем в различной мере, в зависимости от природы комплекса. Этот эффект, в свою очередь, влияет на последующие химические стадии и может в принципе как увеличивать выход отдельного продукта, так и уменьшать выход ожидаемого соединения в зависимости от характера взаимодействия первичных анион-радикальных частиц.

Л и т е р а т у р а

1. Н.А.Изгарышев, Изв. АН СССР, Сер.хим. 15 (1950).
2. А.Н.Фрумкин, Electrochim. Acta, 5, 265 (1961).
3. А.Н.Фрумкин, Р.И.Каганович, Е.В.Яковлева, В.В.Соболь, ДАН СССР, 141, 1416 (1961).
4. Т.Эрдей-Груз, И.Шафарик, Труды 4-го совещания по электрохимии, М., Изд-во АН СССР, 1959, с.263.
5. М.Я.Фиошин, Ю.Б.Васильев, Е.Г.Гагинкина, ДАН СССР, 135, 909 (1960).
6. В.И.Наумов, В.Е.Казаринов, Ю.М.Турин, Электрохимия, 9, 1412 (1973).
7. Р.К.Байрамов, А.А.Яковлева, В.И.Веселовский, Электрохимия, II, 156, 515 (1975).
8. А.А.Яковлева, Э.В.Касаткин, Р.К.Байрамов, В.И.Воробей, Электрохимия (в печати).

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ РУТЕНИЯ И ОСМИЯ НА АДсорбЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В.В.Якушев, В.В.Черный, А.М.Скундин, В.С.Кондрашева,
В.М.Грязнов, Д.Б.Васильев

Университет дружбы народов им. П.Думумбн

В настоящей работе методом сложных потенциодинамических импульсов /1/ изучены свойства различных граней монокристаллов рутения и осмия на примере процессов адсорбции и выделения водорода и кислорода и адсорбции ряда органических веществ.

Рутений и осмий характеризуются плотноупакованной гексагональной решеткой, в отличие от остальных металлов платиновой группы, которые построены по типу гранецентрированной кубической решетки. Следовательно, изучение влияния кристаллографической ориентации граней монокристалла рутения на адсорбционные и электрохимические процессы, протекающие на его поверхности, можно использовать для выяснения взаимосвязи между каталитической активностью электрода-катализатора и его кристаллографической структурой.

В литературе приводятся результаты исследований адсорбционных и электрохимических процессов на разных гранях платины, которые свидетельствуют о том, что механизм процессов адсорбции и выделения водорода и кислорода не меняется при переходе от одной грани к другой. Увеличение плотности упаковки грани повышает скорость изученных процессов /2/.

Оказалось, что энергетический спектр адсорбции водорода на разных гранях монокристалла рутения (0001) и (1120) отличается незначительно, также как и адсорбционные характеристики в отношении водорода (скорость адсорбции, предельное заполнение) в расчете на один поверхностный атом металла. Дифференциальные изостерные теплоты адсорбции водорода близки к аналогичным величинам, полученным для других металлов платиновой группы и практически не меняются при переходе от одной группы монокристалла к другой и к поликристаллическому образцу.

Изменение кристаллографической ориентации монокристалла рутения не оказывает также заметного влияния на изотермы ад-

сорбции кислорода. Поликристаллический рутений по своим характеристикам приближается к соответствующим величинам, характерным для различных граней монокристалла.

Электрокаталитическая активность по отношению к процессам выделения водорода и кислорода грани с более плотной упаковкой (0001) в 3 раза выше грани с меньшей плотностью упаковки и поликристаллического образца. Механизм изученных процессов не зависит от кристаллографической ориентации граней монокристалла.

Оказалось, что на поликристаллическом рутении и на разных гранях монокристалла адсорбция органических веществ при обычных температурах протекает с меньшей степенью заполнения чем на других металлах платиновой группы. Даже для таких хорошо адсорбирующихся веществ как метанол, бензол, формальдегид, фумаровая и муравьиная кислоты, заметной адсорбции не обнаружено. Степень заполнения поверхности нитратаном не превышает 0,15.

Таким образом, адсорбционные характеристики разных граней монокристалла рутения, в расчете на один поверхностный атом металла, практически совпадают. Электрокаталитическая активность по отношению к различным процессам на грани с более плотной упаковкой несколько выше, чем на менее упакованной грани.

Результаты исследований, полученные на разных гранях монокристалла рутения, сравнимы с данными по влиянию кристаллографической ориентации монокристалла осмия на его адсорбционные и электрокаталитические процессы.

Л и т е р а т у р а

1. И.И.Пышнограева, А.М.Скундян, Ю.Б.Васильев, В.С.Багоцкий, *Электрохимия*, 6, 142 (1970).
2. V.S.Bagotzky, Yu.Vasiljev, I.I.Pishnograeva, *Electrochim. Acta*, 16, 2141 (1970).

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ НИТРОМЕТАНА НА ПРОЦЕСС ЕГО ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ

Т.Н.Ястребова, А.А.Сутягина, Ю.Б.Васильев, Г.Д.Вовченко
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
Институт электрохимии АН СССР

Органические соединения, содержащие в молекуле нитро-группы, уже давно были предметом многочисленных электрохимических исследований /1,2/, так как электрохимическое восстановление нитрогруппы приводит к получению очень важных органических продуктов — нитросоединений, производных гидроксиламина, аминов, азокси-, азо- и гидразосоединений /3,4/. Однако единого мнения о механизме электровосстановления нитросоединений не существует, что в значительной степени связано с неучетом адсорбции и ее роли в процессе электровосстановления нитросоединений.

Полученные данные указывают на существование на поверхности платинового электрода в растворах нитрометана по крайней мере двух типов хемосорбированных частиц /5/. Адсорбция нитрометана при потенциалах 0,5–1 в приводит к образованию на поверхности хемосорбированных частиц, не снижающих адсорбцию водорода, адсорбция которых не сопровождается протеканием через электрод заметных количеств электричества.

В области адсорбции водорода и области протекания процесса электровосстановления нитрометана на поверхности платинового электрода присутствуют прочно хемосорбированные частицы, представляющие собой частично восстановленную молекулу нитрометана.

В настоящей работе проведено подробное исследование процесса электровосстановления нитрометана на гладком платиновом электроде. Прямое сопоставление поляризационных и адсорбционных данных позволило сделать более четкие выводы о механизме электровосстановления и гидрирования нитрометана.

На рис.1а приведены типичные поляризационные кривые электровосстановления нитрометана различной концентрации в $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ на гладком платиновом электроде. Поляризационные кривые имеют сложный характер: сначала со сдвигом потенциала в катодную сторону скорость электровосстановления возрастает

тает (тафелевский наклон 60–70 мВ), а затем проходит через максимум и экспоненциально падает (тафелевский наклон –80–90 мВ). Как видно из рис. 1б, в области электровосстановления нитрометана при постоянной объемной концентрации с изменением потенциала меняется и заполнение поверхности прочно хемосорбированными частицами нитрометана. Спад скорости электровосстановления со сдвигом потенциала в катодную сторону совпадает с началом спада заполнения поверхности адсорбированными частицами.

Прямое сопоставление скоростей адсорбции и электровосстановления нитрометана на платине показывает, что при φ_r положительнее 0,1 в скорость электровосстановления много ниже максимальной скорости адсорбции (при $\Theta_R^* \rightarrow 0$) и в этой области заполнение поверхности хемосорбированными частицами не меняется с потенциалом.

При потенциале максимума скорости адсорбции и электровосстановления соизмеримы и при более катодных потенциалах скорость электровосстановления лимитируется скоростью адсорбции.

Результаты исследований показывают, что скорость адсорбции нитрометана при сдвиге потенциала катоднее 0,15 В падает вследствие появления электростатических затруднений для адсорбции нитрогруппы, несущей некоторый избыточный отрицательный заряд, на отрицательно заряженной поверхности платины.

Показано, что слабая зависимость скорости электровосстановления нитрометана при φ_r аноднее 0,1 В от его объемной концентрации связана с тем, что в замедленной стадии процесса электровосстановления принимает участие хемосорбированная частица, заполнение поверхности платинового электрода которыми в этой области потенциалов уже при низкой концентрации нитрометана достигает предельного значения. В области потенциалов, когда лимитирующей стадией процесса становится скорость адсорбции, ток линейно возрастает с ростом объемной концентрации нитрометана.

Как видно из рис. 2, при всех потенциалах скорость электровосстановления нитрометана экспоненциально возрастает с ростом заполнения поверхности платинового электрода хемосорбированными полувосстановленными частицами, т.е.

$$i = k \cdot \exp(\beta \cdot \Theta_R^*), \quad (1)$$

где $\beta f = 8,7$.

Были получены истинные поляризационные кривые при пос-

тоянном заполнении поверхности органическими восстанавливающимися частицами и было показано, что скорость электровосстановления при $\Theta_R = \text{const}$ возрастает с ростом катодного значения потенциала вплоть до $\Phi_T = 0$ в, т.е.

$$i = k \cdot \exp(\beta f \Theta_R') \cdot \exp(-F/RT \cdot \Phi_T). \quad (2)$$

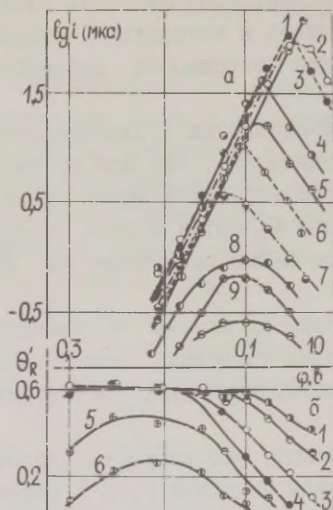


Рис. 1.

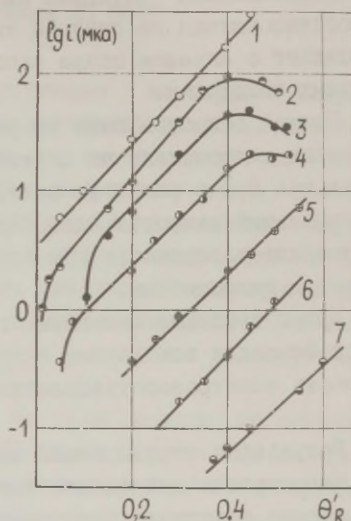


Рис. 2.

Рис. 1. а) Поляризационные кривые электровосстановления нитрометана на гладком платиновом электроде в растворе I и H_2SO_4 , содержащем различные концентрации нитрометана: 1 - $5 \cdot 10^{-1}$; 2 - 10^{-1} ; 3 - $5 \cdot 10^{-2}$; 4 - 10^{-2} ; 5 - $3 \cdot 10^{-3}$; 6 - 10^{-3} ; 7 - $5 \cdot 10^{-4}$; 8 - 10^{-4} ; 9 - $5 \cdot 10^{-5}$; 10 - $3 \cdot 10^{-5}$ М.

б) Зависимость заполнения поверхности прочно хемсорбированными частицами нитрометана от потенциала электрода в растворах различной концентрации: 1 - $3 \cdot 10^{-1}$; 2 - 10^{-1} ; 3 - 10^{-2} ; 4 - 10^{-3} ; 5 - 10^{-4} ; 6 - 10^{-5} М.

Рис. 2. Зависимость скорости электровосстановления от заполнения при $\Phi_T = \text{const}$. 1 - 0,025; 2 - 0,050; 3 - 0,075; 4 - 0,100; 5 - 0,125; 6 - 0,150; 7 - 0,200 в.

Было экспериментально показано путем измерения токов электровосстановления в стационарных условиях и скорости удаления хемсорбированных частиц с поверхности электрода, что они равны. Таким образом, замедленной стадией процесса

электровосстановления является гидрирование частично восстановленной хемосорбированной частицы. Показано, что на скорость процесса влияет не собственно потенциал электрода, а заполнение поверхности адсорбированным водородом (по влиянию pH на скорость электровосстановления).

Рассмотрен общий механизм электровосстановления нитрометана с учетом заполнения поверхности хемосорбированными органическими частицами и водородом и с учетом их взаимного влияния.

Л и т е р а т у р а

1. К.Брокман, Электрохимия органических соединений, ОНТИ, Л., 1937; Fr.Fichter, Organische Elektrochemie, Dresden-Leipzig, 1942.
 2. М.Аллен, Электродные процессы в органической химии, Л., Госхимиздат, 1961.
 3. Н.А.Изгарышев, А.А.Петрова, Ж.физ.химии, 24, 746 (1950).
 4. Р.Бартошевич, В.Мечниковская-Столярчик, Б.Опшондек, Методы восстановления органических соединений, М., 1960.
 5. Н.Н.Краснова, Г.П.Хомченко, Ю.Б.Васильев, В.С.Багоцкий, Электрохимия, 9, 830, 1667 (1973); 10, 305 (1974).
-

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

Авруцкая И.А.	117	Гарькавский А.А.	338
Агуф И.А.	216	Гершов В.М.	63
Алдамжарова С.Х.	97	Гладышев В.П.	66
Алкснис У.Я.	3	Городецкий В.В.	70
Алумаа А.Р.	6	Горохова Н.Т.	24
Ансоне И.К.	264	Гохштейн А.Я.	73
Аптиньш А.Я.	11	Грачев Д.К.	172
Бабенко С.Д.	100	Григорьев В.П.	134, 338
Багоцкая И.А.	14	Григорьев Н.Б.	14, 48, 78
Багдасаров В.С.	11	Грязнов В.М.	350
Байрамов Р.К.	346	Гудина Н.Н.	206
Бакиров М.Н.	21	Дамаскин Б.Б.	55, 220, 325
Балашова Н.А.	24	Данилов Ф.И.	86
Батраков В.В.	33	Дасоян М.А.	216
Батталова Ю.В.	318	Джапаридзе Дж.И.	89
Бендерский В.А.	100	Дубова Л.М.	14
Березина С.И.	307	Дурдин Я.В.	93
Берьман Е.А.	104	Егоров Л.Я.	177
Бирюкова Г.В.	334	Захаров М.С.	247
Боженко Л.Г.	134	Зебрева А.И.	97
Брик Е.Б.	41	Золотовицкий Я.М.	100
Букан А.П.	70	Ибраев М.М.	203
Букун Н.Г.	44	Иванов В.Ф.	321
Булавка В.А.	48	Иванов Е.Г.	104
Буркальцева Л.А.	261	Иинс С.К.	59
Васгалдж В.Ф.	158	Кабанов Б.Н.	117
Васильев Ю.Б.	350, 352	Казаринев В.Е.	106
Вахидов Р.С.	21	Каложная А.М.	14
Веселовский В.И.	330	Касаткин Э.В.	114
Вовченко Г.Д.	352	Кейс Х.Э.	293
Володин Г.Ф.	318	Кибаев С.К.	3
Волошин В.Ф.	52	Киселева И.Г.	117
Восекалис А.В.	55	Кичигин В.И.	121
Выходцева Л.Н.	194		
Вяертяну М.Г.	59, 220		

Коган Б.Н.	114	Миркинд Л.А.	185
Кожевников А.Н.	104	Молдау М.Э.	257
Кодомской Л.Н.	124		
Колотыркин Я.М.	41	Наумов В.И.	318
Колядко Е.А.	250	Наурызбаев М.К.	203
Кондрашева В.С.	350	Нгуан Суан	194
Костиков В.А.	289	Некрасов Л.Н.	194
Кравцов В.И.	128	Нестеренко А.Ф.	154
Кривенко А.Т.	100	Нечаев А.В.	278
Кроткус А.И.	298	Никифорова Н.А.	86
Круузе Н.П.	139	Никифорова Т.Г.	93
Кудряшова Т.Б.	338	Николаев А.В.	289
Кузнецов А.А.	150	Николаева-Федорович Н.В.	197
Кузнецов В.А.	334	Нилов А.П.	203
Кузнецов В.В.	121, 134	Новосельский И.М.	206
Кукк Д.А.	139		
Кулезнева М.И.	24	Ожиганова Н.Н.	216
Кучеренко С.С.	134	Останин Н.И.	124
Лаанисте Л.М.	147	Пальм У.В.	6, 59, 220,
Лазоренко-Маневич Р.М.	41		242, 342
Левин А.И.	278	Паст В.Э.	139, 257, 300, 310
Левицкая С.А.	97	Пахомов В.П.	229
Лежава Т.И.	143	Петрий О.А.	234
Лейкис Д.И.	270	Петухова Р.П.	250
Лилин С.А.	24	Петъярв Э.К.	220, 242
Липчинская Л.И.	247	Писаржевская Н.П.	52
Лифшиц А.Д.	250	Плесков Ю.В.	264
Лихачев В.А.	307	Пнев В.В.	247
Лоодмаа В.Р.	147	Подловченко Б.И.	250
Лошкарев М.А.	150, 154	Прищепа Ю.А.	264
Лошкарев Ю.М.	48, 158	Птицына Т.В.	253
Лукьянычева В.И.	168	Пуллеритс Р.Я.	257
Львова Л.А.	172	Пшеничников А.Г.	261
		Пярноя М.П.	342
Максимюк Н.И.	177	Раудсепп И.Я.	310
Малев В.В.	181	Ремнев А.А.	330
Мамаев В.И.	315	Ротенберг З.А.	264
Мартикян С.О.	114	Ротинян А.Л.	253
Маханько А.И.	338	Рудой В.М.	124
Меладзе К.Г.	143	Рыбалка Л.Е.	270

Савин Л.С.	52	Фатеев С.А.	14
Салем Р.Р.	275	Февралева В.А.	338
Сальве М.А.	59	Федорова О.В.	134
Самойленко В.Н.	278	Фиошин М.Я.	185
Сафонова Т.Я.	234	Фрумкин А.Н.	325
Свирская С.Н.	338		
Севастьянов Э.С.	281	Цанава Б.В.	143
Семченко Д.П.	289	Цвентарный Е.Г.	93
Сечин Л.Г.	86		
Сильк Т.Х.	293	Чагелишвили В.А.	89
Скопенко В.С.	52	Чайка Л.В.	154
Скундин А.М.	350	Чернега Г.В.	154
Слайдинъ Г.Я.	3, II, 264	Черный В.В.	350
Смирнова Л.А.	318		
Смоленцева Л.Г.	307	Шаповалова Е.Г.	70
Сулейманов А.С.	229	Шепелин В.А.	114
Сурвила А.А.	298	Шерстобитова И.Н.	121
Сутягина А.А.	352	Шопина И.А.	253
		Шпанько С.П.	134
Тамм Л.В.	300, 304	Шуб Д.М.	330
Тамм Ю.К.	300, 304	Шуганова М.И.	334
Таран Л.А.	307	Шумилова М.И.	168
Тарасевич М.Р.	168		
Тенно Т.Т.	310	Экилик В.В.	338
Тихонов К.И.	315	Экилик Г.Н.	338
Томашова Н.Н.	117	Эрлих Т.Э.	342
Тысячная Г.А.	106	Эрлих Ю.И.	342
Тюйр А.А.	147		
Тюрин Ю.М.	318	Южанина А.В.	168
		Яковлева А.А.	346
Ушакова З.Н.	321	Якушев В.В.	350
		Ястребова Т.Н.	352

СОДЕРЖАНИЕ

У.Я.АЛКСНИС, Г.Я.СЛАЙДИНЬ, С.К.КИБАРЕ. Исследования емкости окисно-железного электрода	3
А.Р.АДУМАА, У.В.ПАЛЫМ. Изучение кинетики адсорбции некоторых органических соединений на висмуте . . .	6
А.Я.АЦИНЫШ, Г.Я.СЛАЙДИНЬ, В.С.БАГОЦКИЙ. Исследование механизма электрохимического восстановления $\gamma\text{-MnO}_2$ в 9 N водном растворе КОН	11
И.А.БАГОЦКАЯ, Н.Б.ГРИГОРЬЕВ, Л.М.ДУБОВА, А.М.КАЛОЖНАЯ, С.А.ФАТЕЕВ. Влияние природы растворителя на разность потенциалов нулевого заряда различных металлов	14
М.Н.БАКИРОВ, Р.С.ВАХИДОВ. Адсорбция некоторых кислородсодержащих анионов фосфора на меди	21
Н.А.БАЛАШОВА, Н.Т.ГОРОХОВА, М.И.КУЛЕЗНЕВА, С.А.ЛИЛИН. Строение поверхностного слоя на границе никель — электролит	24
В.В.БАТРАКОВ. Адсорбционные свойства поли- и монокристаллических электродов и влияние неоднородности поверхности	33
Е.Б.БРИК, Р.М.ЛАЗОРЕНКО-МАНЕВИЧ, Я.М.КОЛОТЫРКИН. Анализ спектра электроотражения металла при одновременной адсорбции частиц разного сорта	41
Н.Г.БУКУН. О потенциале нулевого заряда золота	44
В.А.БУЛАВКА, Н.Б.ГРИГОРЬЕВ, Ю.М.ЛОШКАРЕВ. Потенциал нулевого заряда и строение двойного электрического слоя на таллии	48
В.Ф.ВОЛОШИН, В.С.СКОПЕНКО, Л.С.САВИН, Н.П.ПИСАРЖЕВСКАЯ. Особенности строения азотсодержащих органических соединений и их сорбция на железном электроде . .	52
А.В.ВОСЕКАЛНС, Б.Б.ДАМАСКИН. Применение обобщенной модели поверхностного слоя для описания адсорбции сложных эфиров на ртути	55
М.Г.ВЯЭРТНЫУ, С.К.ИННО, М.А.САЛЬВЕ, У.В.ПАЛЫМ. Закономерности специфической адсорбции ионов на висмуте при перезарядке поверхности электрода	59

В.М.ГЕРШОВ. О характере катодного процесса при восстановлении ионов индия в сульфатно-галогидных электролитах	63
В.П.ГЛАДЫШЕВ. Дезинтеграция катодов – электрохимическая генерация отрицательных ионов	66
В.В.ГОРОДЕЦКИЙ, А.П.БУКИН, Е.Г.ШАПОВАЛОВА. Изучение закономерностей адсорбции ионов йода на висмуте с помощью новой радиохимической методики	70
А.Я.ГОХИТЕЙН. Поверхностное натяжение твердых электродов с окисной пленкой и адсорбция водорода	73
Н.Б.ГРИГОРЬЕВ. Гидрофильность металлов и ее влияние на адсорбцию органических соединений	78
Ф.И.ДАНИЛОВ, Л.Г.СЕЧИН, Н.А.НИКИФОРОВА. Влияние адсорбции дикарбоновых кислот и алифатических спиртов на кинетику электровосстановления кадмия	86
Дж.И.ДЖАПАРИДЗЕ, В.А.ЧАГЕЛИШВИЛИ. О величине диэлектрической постоянной в диффузной части двойного электрического слоя	89
Я.В.ДУРДИН, Е.Г.ЦВЕНТАРНЫЙ, Т.Г.НИКИФОРОВА. Влияние природы электрода на кинетику и механизм восстановления иона аммония	93
А.И.ЗЕБРЕВА, С.А.ЛЕВИЦКАЯ, С.Х.АЛДАМЖАРОВА. Строение двойного электрического слоя и кинетика электродных реакций на твердом галлиевом электроде	97
Я.М.ЗОЛотовицкий, В.А.БЕНДЕРСКИЙ, С.Д.БАБЕНКО, А.Т.КРИВЕНКО. Исследование быстрых электродных реакций методом фотоэмиссии	100
Е.Г.ИВАНОВ, Е.А.БЕРКМАН, А.Н.КОЖЕВНИКОВ. К вопросу о роли адсорбции при анодном растворении магния, алюминия и их сплавов	104
В.Е.КАЗАРИНОВ, Г.Я.ТЫСЯЧНАЯ. О зависимости адсорбции метанола от потенциала на платиновом электроде	106
Э.В.КАСАТКИН, Б.Н.КОГАН, С.О.МАРТИКЯН, В.А.ШЕПЕЛИН. Электрохимическое и эллипсометрическое изучение адсорбционных и фазовых слоев на платине при анодном окислении фосфорной кислоты и фосфатов	114
И.Г.КИСЕЛЕВА, И.А.АВРУЦКАЯ, Н.Н.ТОМАШОВА, Б.Н.КАБАНОВ, М.Я.ФИОШИН. Взаимосвязь процессов электровосстановления органических соединений с катодным введением щелочных металлов	117

В.И.КИЧИГИН, И.Н.ШЕРСТОБИТОВА, В.В.КУЗНЕЦОВ. Изучение механизма реакции выделения водорода на железном электроде методом фарадеевского импеданса . . .	I21
Л.Н.КОДОМСКОЙ, В.М.РУДОЙ, Н.И.ОСТАНИН. Адсорбция некоторых поверхностно-активных веществ при поляризации медного электрода	I24
В.И.КРАВЦОВ. Внешнесферные и внутрисферные электрохимические стадии электродных реакций комплексов металлов	I28
В.В.КУЗНЕЦОВ, В.П.ГРИГОРЬЕВ, Л.Г.БОЖЕНКО, С.С. КУЧЕРЕНКО, О.В.ФЕДОРОВА, С.П.ШПАНЬКО. Влияние адсорбции органического растворителя и лиганда на кинетику разряда ионов некоторых металлов	I34
Ю.А.КУКК, Н.П.КРУУЗЕ, В.Э.ПАСТ. Перенапряжение выделения водорода на кадмии	I39
Т.И.ЛЕЖАВА, К.Г.МЕЛАДЗЕ, Б.В.ЦАНАВА. Влияние некоторых анионов на кинетику разряда меди	I43
В.Р.ЛООДМАА, А.А.ТЮЙР, Л.М.ЛААНИСТЕ. Изучение алюминиевого катода при высоких поляризациях в растворах с различными рН	I47
М.А.ЛОШКАРЕВ, А.А.КУЗНЕЦОВ. Адсорбция серосодержащих органических веществ на ртутном электроде . . .	I50
М.А.ЛОШКАРЕВ, А.Ф.НЕСТЕРЕНКО, Г.В.ЧЕРНЕГА, Л.В.ЧАЙКА. Закономерности раздельной и совместной адсорбции органических веществ на висмутовом электроде . .	I54
Ю.М.ЛОШКАРЕВ, В.Ф.ВАРГАЛЮК. О роли адсорбированных комплексов металлов с органическими и неорганическими лигандами в электродных реакциях	I58
В.И.ЛУКЬЯНЫЧЕВА, А.В.КУЖАНИНА, М.Р.ТАРАСЕВИЧ, Н.А.ЛУМИЛОВА. Адсорбционные и электрокаталитические процессы на платине с участием кислорода	I68
Л.А.ЛЬВОВА, Д.К.ГРАЧЕВ. Роль специфически адсорбированных ОН-ионов при анодном окислении кадмия в щелочи	I72
Н.И.МАКСИМОК, Л.Я.ЕГОРОВ. Потенциалы нулевого заряда микромонокристаллических плоскостей медного электрода	I77
В.В.МАЛЕВ. Токи "проникновения" ионов через плотные адсорбционные (коррозионные) пленки на металлических электродах	I81

Л.А.МИРКИНД, М.Я.ФИОШИН. Адсорбция органических веществ на электродах при высоких положительных потенциалах	185
Л.Н.НЕКРАСОВ, Л.Н.ВЫХОДЦЕВА, НГУЭН СУАН. Влияние природы катода на кинетические закономерности процесса электровосстановления ароматических карбо- нильных соединений	194
Н.В.НИКОЛАЕВА-ФЕДОРОВИЧ. Электровосстановление анио- нов и природа металла	197
А.П.НИЛОВ, М.К.НАУРЫЗБАЕВ, М.М.ИБРАЕВ. Влияние катио- ноактивных ПАВ на кинетику разряда ионов сурьмы (III) на сурьмяном электроде	203
И.М.НОВОСЕЛЬСКИЙ, Н.Н.ГУДИНА. О кинетике реакций, про- текающих на платино-водородном электроде	206
Н.Н.ОЖИГАНОВА, И.А.АГУФ, М.А.ДАСОЯН. Исследование ад- сорбции некоторых органических соединений на свинце потенциостатическим и импедансным методами	216
У.В.ПАЛЫМ, Б.Б.ДАМАСКИН, М.Г.ВЯЭРТНУУ, Э.К. ПЕТЬЯРВ. Адсорбция тиомочевины и строение плотного слоя на висмуте в различных растворителях	220
В.П.ПАХОМОВ, А.С.СУЛЕЙМАНОВ. Влияние состава титан - рутениевых сплавов на адсорбцию в анодных реак- циях в растворе KSCN	229
О.А.ПЕТРИЙ, Т.Я.САФОНОВА. Влияние pH на состояние по- верхности платиновых металлов в водных растворах электролитов	234
Э.К.ПЕТЬЯРВ, У.В.ПАЛЫМ. Строение двойного электричес- кого слоя на висмуте в среде ацетонитрила	242
В.В.ПНЁВ, М.С.ЗАХАРОВ, Л.И.ЛИПЧИНСКАЯ. Изучение ад- сорбции таллия на графите потенциодинамическим методом	247
Б.И.ПОДЛОВЧЕНКО, Р.П.ПЕТУХОВА, Е.А.КОЛЯДКО, А.Д.ЛИФИЦ. Влияние потенциала осаждения на адсорбционные и каталитические свойства осадков палладия	250
Т.В.ПТИЦЫНА, И.А.ШОШИНА, А.Л.РОТИНЯН. Кинетика про- цессов на активном цинковом электроде в щелочно- цинкатном электролите при низких температурах.	253
Р.Я.ПУЛЛЕРИТС, М.Э.МОЛДАУ, В.Э.ПАСТ. О влиянии pH ра- створа на форму кривых дифференциальной емкости сурьмяного электрода	257

А.Г.ПШЕНИЧНИКОВ, Л.А.БУРКАЛЫЦЕВА. Состояние поверхности гладкого никеля в щелочных растворах в водородной области потенциалов	261
З.А.РОТЕНБЕРГ, И.К.АНСОНЕ, Ю.А.ПРИЩЕПА, Г.Я.СЛАЙДИНЬ, Ю.В.ПЛЕСКОВ. Фотоэлектронная эмиссия из твердых электродов в растворы электролитов	264
Л.Е.РЫБАЛКА, Д.И.ЛЕЙКИС. Потенциал нулевого заряда железа	270
Р.Р.САЛЕМ. Исследование строения двойного электрического слоя в системе формамид- N-метилформамид - O, I M LiCl	275
В.Н.САМОЙЛЕНКО, А.И.ЛЕВИН, А.В.НЕЧАЕВ. Адсорбция меди из сернокислых растворов на твердых электродах	278
Э.С.СЕВАСТЬЯНОВ. Двойной электрический слой и потенциал нулевого заряда серебра	281
Д.П.СЕМЧЕНКО, А.В.НИКОЛАЕВ, В.А.КОСТЯКОВ. Исследование адсорбции на твердых электродах в процессе нелинейной поляризации	289
Т.Х.СИЛЬК, Х.Э.КЕЙС. Исследование электроокисления двуокиси серы и окиси углерода на благородных металлах	293
А.А.СУРВИЛА, А.И.КРОТКУС. Импеданс вращающегося сферического электрода в системе $Pt/K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$	298
Л.В.ТАММ, Ю.К.ТАММ, В.Э.ПАСТ. Изучение влияния иодид-ионов на адсорбцию водорода на никеле в кислых растворах	300
Ю.К.ТАММ, Л.В.ТАММ. К вопросу об измерении pH прикатодного слоя никель-водородным электродом	304
Л.А.ТАРАН, С.И.БЕРЕЗИНА, Л.Г.СМОЛЕНЦЕВА, В.А.ЛИХАЧЕВ. Роль адсорбции при восстановлении некоторых α, β -непредельных соединений на твердых электродах.	307
Т.Т.ТЕННО, В.Э.ПАСТ, И.Я.РАУДСЕПП. К выбору материала электродов гальванического анализатора кислорода	310
К.И.ТИХОНОВ, В.И.МАМАЕВ. Кинетика электрохимических реакций на натриевом электроде в апротонных растворителях	315
Ю.М.ТЮРИН, Л.А.СМИРНОВА, Г.Ф.ВОЛОДИН, В.И.НАУМОВ, Ю.В.БАТТАЛОВА. К строению границы платиновый электрод /раствор при высоких положительных потенциалах	318

З.Н.УШАКОВА, В.Ф.ИВАНОВ. Изучение строения двойного электрического слоя на свинцовом электроде в среде метанола	321
А.Н.ФРУМКИН, Б.Б.ДАМАСКИН. Реальная свободная энергия сольватации электрона при равновесии электрода с раствором	325
Д.М.ШУБ, А.А.РЕМНЕВ, В.И.ВЕСЕЛОВСКИЙ. Фотоэлектрохимическое исследование закономерностей адсорбции кислорода на окисных электродах типа двуокиси титана	330
М.И.ШУТАНОВА, Г.В.БИРЖОВА, В.А.КУЗНЕЦОВ. Потенциалы нулевого заряда твердых сплавов кадмий-висмут	334
В.В.ЭКИЛИК, В.П.ГРИГОРЬЕВ, Г.Н.ЭКИЛИК, Т.Б.КУДРЯШОВА, С.Н.СВИРСКАЯ, В.А.ФЕВРАЛЕВА, А.И.МАХАНЬКО, А.А.ГАРЬКАВСКИЙ. Влияние природы растворителя на адсорбцию ПАВ и водородное перенапряжение на железе и цинке в кислых средах	338
Ю.И.ЭРЛИХ, М.П.ПЯРНОЯ, Т.Э.ЭРЛИХ, У.В.ПАЛЫМ. Адсорбция органических соединений и кристаллографическое строение оплавленной поверхности висмутитового электрода	342
А.А.ЯКОВЛЕВА, Р.К.БАЙРАМОВ. Влияние катионов щелочных металлов на строение двойного электрического слоя и кинетику анодных процессов на платине при высоких потенциалах в нитратных растворах	346
В.В.ЯКУШЕВ, В.В.ЧЕРНЫЙ, А.М.СКУНДИН, В.С.КОНДРАШЕВА, В.М.ГРЯЗНОВ, Ю.Б.ВАСИЛЬЕВ. Влияние кристаллографической ориентации монокристаллов рутения и осмия на адсорбционные и электрохимические свойства	350
Т.Н.ЯСТРЕБОВА, А.А.СУТЯГИНА, Ю.Б.ВАСИЛЬЕВ, Г.Д.ВОВЧЕНКО. Влияние адсорбции нитрометана на процесс его электровосстановления	352
Указатель авторов	356

I руб. 53 коп.